



# Etude des phénomènes de photodégradation et de polarisation dans les lasers organiques solides à cavité verticale externe

Tatiana Leang

## ► To cite this version:

Tatiana Leang. Etude des phénomènes de photodégradation et de polarisation dans les lasers organiques solides à cavité verticale externe. Physique [physics]. Université Paris-Nord - Paris XIII, 2014. Français. NNT : 2014PA132040 . tel-01216222

**HAL Id: tel-01216222**

**<https://theses.hal.science/tel-01216222>**

Submitted on 15 Oct 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**Université Paris 13**  
Institut Galilée  
**L**aboratoire de **P**hysique des **L**asers

## **THÈSE**

Pour obtenir le grade de  
Docteur de l'Université Paris 13

Discipline : Physique

présentée par

Tatiana LEANG

**Etude des phénomènes de photodégradation et de  
polarisation dans les lasers organiques solides à  
cavité verticale externe**

Thèse soutenue le vendredi 5 décembre 2014 devant le jury composé de :

M. Sébastien CHENAIS	Directeur de thèse
M. Frédéric DU BURCK	Examineur
Mme. Elena ISHOW	Rapportrice
Mme. Mélanie LEBENTAL	Examinatrice
M. Bernard RATIER	Rapporteur



# Remerciements

## Un temps pour toutes choses (Ecclésiaste 3 : 1-8)

<sup>1</sup> *Il y a un temps pour tout, un temps pour toute chose sous les cieux : <sup>2</sup> un temps pour naître, et un temps pour mourir ; un temps pour planter, et un temps pour arracher ce qui a été planté ; <sup>3</sup> un temps pour tuer, et un temps pour guérir ; un temps pour abattre, et un temps pour bâtir ; <sup>4</sup> un temps pour pleurer, et un temps pour rire ; un temps pour se lamenter, et un temps pour danser ; <sup>5</sup> un temps pour lancer des pierres, et un temps pour ramasser des pierres ; un temps pour embrasser, et un temps pour s'éloigner des embrassements ; <sup>6</sup> un temps pour chercher, et un temps pour perdre ; un temps pour garder, et un temps pour jeter ; <sup>7</sup> un temps pour déchirer, et un temps pour coudre ; un temps pour se taire, et un temps pour parler ; <sup>8</sup> un temps pour aimer, et un temps pour haïr ; un temps pour la guerre, et un temps pour la paix.*

J'ai souhaité commencer (ces quelques pages) avec ces paroles d'un grand roi d'autrefois renommé pour sa sagesse extraordinaire, le roi Salomon, car elles illustrent très bien mes pensées à cet instant : la vie est faite de moments et chaque chose a son temps. C'est pour moi, là, un chapitre qui se termine et d'autres qui s'ouvrent. Comme il n'est pas rare de passer d'un chapitre à un autre sans transition, je voudrais que la mienne soit faite de remerciements et la dédier à ces personnes que j'ai connues et côtoyées plus ou moins longtemps durant ces trois ans. Ne m'en voulez pas si j'ai souhaité lui laisser le temps qu'il lui faudra, car j'ai beaucoup reçu de leur part que ce soit sur un plan scientifique ou personnel ou parfois les deux. Elles ont fait de cette thèse une belle aventure, remplie de belle physique, de joie et de bonnes discussions. Cet hommage est aussi pour moi une façon de leur raconter « mon histoire », lui donner un peu de cohérence, car la plupart n'en connait que des parties, celles dans lesquelles ils sont des protagonistes.



*Un temps pour chercher...* Il fut un temps où je cherchais mon chemin. Deux personnes m'ont aidée à le trouver et je voudrais les remercier en premier lieu parce que sans elles, tout cela ne serait pas arrivé, je pense. En premier, c'est toi Daniel. Au départ, je ne pensais pas faire de thèse après mon M2, alors que toi oui et tu en étais sûr. Je me souviens qu'on en avait pas mal discuté à un moment et ces discussions m'ont amenée à prendre ma propre décision : chercher un sujet de thèse. L'ironie, c'est que j'ai même commencé avant toi. Tu es aussi une personne remplie de gentillesse et pour qui l'amitié est précieuse, et je voudrais te dire merci pour ça. La deuxième personne que je voudrais remercier est Angela Vasanelli. Vous êtes une merveilleuse enseignante-chercheuse qui durant les trois ans où je vous ai eue m'avez toujours donné envie d'aller plus loin dans la compréhension des phénomènes physiques. Les lasers n'étaient pas mon domaine de prédilection, mais vous m'avez aidée à élargir mon champ de recherche et c'est ainsi que je suis venue découvrir le LPL, alors merci du fond du coeur.

*... et un temps pour perdre.* Plus besoin de chercher, j'ai trouvé mon sujet et je travaillerai avec les Sébastiens sur les lasers organiques solides. A mon arrivée, nous étions vraiment très nombreux dans l'équipe. Il y avait Alain Siove, Marie-Claude Castex à la retraite mais qui repassait de temps en temps, les Sébastiens, Hadi, Florian et Oussama, puis deux départs se sont suivis peu de temps après mon arrivée. Tout d'abord, un grand merci à vous de m'avoir prise en thèse. Alain, je voudrais tout particulièrement vous dire que j'ai été très contente de vous avoir eu comme directeur de thèse pendant deux ans (Sébastien C. a pris la relève depuis). Peut-être que vous vous disiez que vous ne m'êtes pas d'une grande utilité en physique mais pour moi, cela n'avait pas d'importance, il y avait bien des choses qui comptaient plus comme tous ces bons moments où vous nous racontiez vos anecdotes, les goûters ou quand il s'agissait de votre domaine de compétence, vos précieuses connaissances et précieux conseils en chimie. Merci pour tout cela. Marie-Claude, vos passages au laboratoire m'ont toujours apporté de la joie, vous avez aussi vos anecdotes à nous raconter, alors merci pour tous ces joyeux moments. Sébastien et Sébastien, il y a une chose que j'apprécie et que j'admire tout particulièrement en plus de vos compétences scientifiques, schématiques (les superbes figures, les belles présentations : signes d'artiste) et de votre façon de mener de belles expériences, c'est la grande complicité qui existe entre vous deux. On pourrait penser que c'est l'horreur d'avoir deux encadrants, car chacun a ses propres idées et le doctorant est partagé entre

les deux, mais ce ne fut jamais le cas pour moi. Parfois, je faisais seulement part de mon avancement à l'un et l'autre le savait aussi. Des moments de découragement et de doutes, j'en ai eus, mais vous ne m'avez jamais découragée plus ; au contraire vous avez été là pour me remonter le moral (surtout toi, Sébastien F.) : merci beaucoup. Je crois qu'on s'en souviendra longtemps de cette semaine intense avant la soutenance : travailler même jusqu'à peu avant ma présentation, ça ne s'était encore jamais produit chez nous... Mais nous avons tout de même réussi et sans votre soutien et aide, je n'y serai pas arrivée. Alors c'est un grand MERCI plein de reconnaissance que je vous envoie. Merci aussi pour la confiance que vous m'avez accordée durant ces trois ans, sans oublier les connaissances scientifiques que vous m'avez transmises bien sûr ! Des souvenirs, il y en a eus et un particulièrement que je voudrais te laisser, Sébastien C., parce que parmi le stress omniprésent et la fatigue des derniers jours avant l'envoi du manuscrit, un petit moment de pause est toujours appréciable : ça m'a fait énormément de bien que nous ayons pris le temps de regarder ensemble les courbes de polarisation en fluorescence expérimentale pour essayer d'en tirer la substantifique moelle. Hadi, je ne me souviens pas que l'on ait beaucoup travaillé ensemble, car tu étais déjà sur le départ, mais j'ai apprécié notre amitié, la tonne d'articles très bien classés que tu m'a laissée et les deux super programmes LabVIEW qui m'ont servi de base pour créer le mien. Merci Hadi. A toi Florian, je voudrais aussi te dire un grand MERCI parce que je me souviens très bien du premier jour où je suis arrivée, c'est toi qui m'a accueillie et accompagnée pour les démarches administratives au sein du laboratoire (d'ailleurs, je vais en profiter ici, pour saluer et dire merci à toutes nos secrétaires qui ont fait ou font encore un super boulot : Martine, Solen, Diouldé, Carole et Marise). J'ai aussi reçu un super bouquin sur les 50 ans du laser de ta part et puis, il y a eu toute cette semaine de manip au début de ma thèse, juste avant que tu ne partes, pendant laquelle tu m'as appris beaucoup de choses et qui m'a donnée de la confiance en moi pour après. Oussama, c'est ton tour maintenant. Dans notre équipe, c'est avec toi que j'ai passé le plus de temps. On est arrivés quasiment en même temps au labo, toi quelques semaines après moi. Tes connaissances et compétences m'ont toujours été utiles. Ton soutien était précieux. On discutait souvent de tout et de rien, mais sur des sujets plus profonds et personnels comme la religion, même si tu es musulman et moi chrétienne, il y avait toujours du respect dans nos échanges, une vision et compréhension des choses souvent partagées et quand ce n'était pas le cas, elles m'apportaient un autre regard. Et puis, on en a vu passer des animaux dans notre salle de manip ! Madame la Girafe qui

est partie pour un très long voyage maintenant, des araignées, de petites souris et même un petit chaton qui a apporté beaucoup de joie au labo ; dans mon bureau, c'étaient un petit panda, un petit lion, un neurone et de nombreuses coccinelles. Ce sont énormément de bon souvenirs et je voudrais te remercier pour tous ces bons moments. Tu as été ce compagnon de labo qui au fil du temps est devenu un grand frère et ce qui est super génial, c'est qu'on a soutenu un même 5 Décembre et ça, ce n'était pas du tout prévu d'avance !

Une petite avancée rapide dans le temps de la vie dans notre équipe montre que trois stagiaires sont passés : Maxime, Malik et Thomas, et qu'un post-doc nous a rejoint, puis quitté pour de nouvelles aventures depuis peu : Zhuang. Merci à vous d'avoir contribué aux travaux de l'équipe, et pour certains, d'avoir travailler avec moi. Maxime, je me souviendrai de ta bonne humeur qui me redonnait le sourire et du courage. Malik, c'est ta profonde gentillesse qui m'a touchée. Thomas, toi qui doutais de ce que tu ferais après le stage, finalement tu as poursuivi en thèse. Bienvenu et bonne route petit frère de thèse ! Merci pour ta bonne humeur, spontanéité, pour toutes ces pauses, ces blagues, ces moments passés à rire ou à se disputer pour un rien. Zhuang, merci beaucoup pour ta disponibilité, tes connaissances scientifiques, les idées de manips que tu me donnais parfois après nos discussions et nos autres discussions souvent sur l'Asie où l'on finissait parfois par parler en mandarin et en cantonnais.

En reprenant le cours de mon histoire de thèse, je voudrais parler tout d'abord de Thierry, l'ingénieur en optique du labo que j'ai connu quasiment au tout début de ma thèse. Il est vrai que je n'ai pas eu besoin de pièces mécaniques ou d'optiques faits sur-mesure ou encore de boîtiers électroniques, mais Thierry m'a prêté une fois sa lampe fibrée et m'a permis de faire des observations avec son microscope binoculaire. Il y avait encore quelques jours, tu me demandais comment on avait fait connaissance. Eh bien, c'était en me prêtant du matériel tout simplement. Puis, une amitié s'est créée et il s'en est suivi des discussions souvent interminables sur tous les sujets possibles. Thierry, merci de me rappeler quand tu le peux que la vie peut être simple, car j'ai tendance à toujours compliquer les choses...

Ensuite le temps était venu pour moi de suivre des formations telles que les cours de préparation au TOEIC. Ce fut de bons cours d'anglais, toujours vivants et intéressants (merci au professeur Paul Leitch). Ils m'ont permis également de faire connaissance avec d'autres doctorants des laboratoires de Paris 13, notamment un autre Daniel, doctorant

au LSPM (Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux). Cette belle histoire avec les doctorants du LSPM commença avec cette rencontre. Aussi étonnant que cela pouvait l'être, mon bureau n'était pas dans les locaux du LPL, mais était perché tout en haut du bâtiment L2 du LSPM. A l'époque, je ne connaissais personne de ce laboratoire à part Daniel et quelques visages de ceux qui partageaient mon couloir du troisième, ni ce que l'on y faisait d'ailleurs. Daniel m'avait fait visiter son laboratoire et c'était ainsi que j'ai su qu'ils étudiaient le comportement des matériaux soumis à des contraintes. De temps en temps, on prenait le déjeuner ou le goûter ensemble, et c'était souvent de bons moments accordés à la détente, car il racontait de bonnes blagues. Puis, il m'a présenté d'autres doctorants et c'était presque de cette façon que je me suis retrouvée dans cette famille sympathique des doctorants du LSPM. Alors même si tu es déjà parti pour de nouvelles aventures quelque part sur cette Terre, il est tout naturel que tu occupes une place ici et que je te dise merci Daniel. Je disais « presque » parce que Kévin (qui a commencé sa thèse la même année que moi), tu y as bien contribué toi aussi. Je me rappelle encore que tu venais souvent me chercher pour aller déjeuner avec vous. Au début, je n'en faisais qu'à ma tête et c'était souvent un refus que je t'envoyais à la figure, mais tu avais eu raison d'insister parce que grâce à toi, j'ai pu passer de bons moments à midi et faire la connaissance de ceux qui ne partageaient pas le troisième étage. Tu m'as fait découvrir l'association des doctorants qui organise, entre autre, une activité sportive différente toutes les semaines, c'était de super bonnes occasions pour se défouler et repartir bien dans sa tête et dans son corps (souvent je te disais même que deux heures, c'étaient pas suffisant...), mais également l'escalade du jeudi midi et l'association La Grotte (d'ailleurs, je vais aussi en profiter ici pour saluer Ievgen qui me proposait de faire des voies toujours plus difficiles, Victor, Kamel, Mohammed, et tous les autres copains d'escalade). Tu sais que j'ai pu trouver un bon équilibre en allant grimper pendant la période de rédaction. Ta gentillesse est énorme, sauf quand ça n'allait pas je pense et là, je ne comprenais plus rien, tout était devenu froid, il fallait attendre que les choses finissent par s'arranger pour que ça repartait dans le bon sens. A part ça, ton écoute était tout le temps là quand j'en avais besoin. Il y a eu aussi ce beau voyage au Japon et certainement pleins d'autres bons souvenirs. J'ai beaucoup reçu parce que tu avais beaucoup donné (je ne l'oublierai pas). J'ai aussi envie de te dire que tout cela ressemble à pleins de petites graines que tu avais semé avec gentillesse et patience, et que c'est moi qui a récolté les fruits, alors merci du fond du coeur. Les formations m'ont permises également de faire la rencontre d'un autre

doctorant du LSPM, Takayuki. La première fois où nous avons réellement pris le temps de discuter était lors d'une journée des doctorants, peut-être bien celle de l'institut Galilée. Tu m'as appris que cela faisait déjà dix ans que tu travaillais dans une entreprise au Japon et que tu étais là pour une thèse de deux ans. J'ai été agréablement surprise et en même temps admirative parce que tu parlais bien français, alors que tu n'étais arrivé que depuis peu et que tu n'avais pas vraiment eu de cours de français avant de venir en France. Puis, j'ai découvert plus tard qu'on partageait aussi le troisième étage. J'ai fait alors la connaissance de tes amis qui sont devenus aussi les miens : Chunping et Hung. Merci pour ces nouveaux amis, pour ton amitié, mais aussi pour ce chaleureux accueil au Japon (j'en garde un très bon souvenir). Chunping, merci pour tes conseils, ta façon de voir les choses avec le recul et ces bons moments passés dans la salle d'escalade à grimper les jeudis midis, ils m'ont manqués quand tu es partie. Hung, tu m'as aussi beaucoup apporté et là, ce sont les super TP de mécanique des fluides que tu m'as laissés pour lesquels je voudrais entre autre te remercier. J'ai passé beaucoup d'agréables moments en votre compagnie. Cette famille de doctorants est maintenant composée d'anciens doctorants devenus docteurs ou de stagiaires et de post-doctorants, il y a (et je m'excuse d'avance pour ceux que j'aurais oublié de mentionner) Oana, Lam, Sun, Toan, Noémie, Manel, Mariusz, Walid, Abdelkarim, Judith, Hanife, Lukasz, Sergey, Nadim, Thiago, Romain, Tarik, Stéphane, Bermane, Quriaky, Mouhamadou, Sabrine, Pauline, Easeng, Zakaria, Mory, Audrey, Camille et Guillaume. A tous, je voulais vous remercier de m'avoir accueillie parmi vous, et ce fut un grand plaisir de vous avoir rencontrés. Quelques mots que j'aimerais laisser par ailleurs. Pour toi, Nadim, c'est ta gentillesse et tes paroles raisonnées qui m'apportaient du réconfort. Tout finit par s'effacer un jour, mais Thiago, tes fameux « salut *quelqu'un* » resteront là (au moins sur le papier si on les oublie...). Merci également à toi de m'avoir invité à passer un super week-end à Londres avec toi, Nadim, Pauline et Benoît. Tarik, ce sont tes « Que le monde est petit ! » qui nous auront marquées le plus à moi et à ma petite soeur. Cette rencontre plus qu'inouï ce soir là à côté de la mairie d'Aix-en-Provence, on s'en souviendra longtemps ! C'était incroyable et oui, le monde est vraiment petit parfois. Merci également pour ta positivité et ta bonne humeur qui me rendent parfois coupable de me sentir déprimée. A Hanife, ce sont les encouragements mutuelles avant la date fatidique de la soutenance qu'on se donnaient qui me font rire maintenant. Cela nous paraissait tellement impossible à ce moment là, mais maintenant ça fait partie du passé. Je souhaite également remercier mes voisins, les permanents du troisième étage (Nour-

redine, Danièle, Yann, Frédéric, Monique, Ioan, Jia, Fabienne et Brigitte) et toutes les autres personnes de ce laboratoire des matériaux pour les petits bonjours, ou les « salut Tatiana ! » ou encore les bonnes soirées. Et tout spécialement, je voudrais vous dire merci à vous, Alexis (ingénieur d'étude) et Silvana (maître de conférence) pour m'avoir aidée à réaliser des images AFM de nos échantillons (même jusqu'à tard et que malheureusement, je n'ai pas présentées dans le manuscrit, car nous n'avons pas encore eu le temps de les interpréter), mais également à vous, Ludovic (technicien) parce que vous veillez au bon fonctionnement du bâtiment et puis, quand notre hotte est tombée en panne, vous nous avez apporté votre aide.

La vie au laboratoire continua. En particulier, le moment où nous avons dû acheter du matériel pour monter notre microscope maison. Pour l'achat de la caméra qui a servi à faire l'imagerie de la zone observée au microscope, j'ai reçu l'aide de François, docteur fraîchement diplômé qui était encore au labo pour un peu de temps. Tu avais monté toi-même un système d'imagerie pour observer tes échantillons et ton aide m'a été très précieuse pour le choix des caméras. Merci François. Je voudrais aussi remercier Quentin (encore doctorant à l'époque) et Min (maître de conférence). Quentin, parce que c'était en discutant avec toi que tu as su que j'avais besoin d'aide pour mon programme LabVIEW et que tu m'as conseillée de contacter Min qui est très compétant en LabVIEW. Merci également pour les parties de badminton ou de basket (avec Thierry A., Ashraf, Nicolas G.... que je salue tous), pour ton soutien et ta gentillesse. Min, merci beaucoup pour ta disponibilité et tes connaissances en LabVIEW. Parfois une petite question anodine peut redonner beaucoup de force. C'était à une période où la rédaction était devenue un peu difficile. On s'était croisé et tu m'avais demandé quand est-ce que j'allais soutenir parce que tu voulais y assister. Je t'avais répondu que je ne le savais pas, mais ça m'avait beaucoup touché, et j'avais repris du poil de la bête après. Je l'ai gardé pour moi, mais aujourd'hui, c'est l'occasion de te le dire. Merci.

Il s'en suivit le temps des enseignements. Tout d'abord, je tiens à remercier les équipes enseignantes de m'avoir permise d'enseigner et de m'y avoir aidée dans la préparation : Laurent (maître de conférence) pour les TDs et TPd d'optique géométrique, Sébastien C., Marie-Pascale et Christophe (maîtres de conférence) pour les TPd de physique en classe préparatoire intégrée, Frédéric D.B. (Professeur) pour les TPd de laser et Philippe (maître de conférence) pour les TPd en mécanique des fluides. Ce fut une très belle expérience où j'ai pu revoir des matières que je n'ai plus utilisées depuis un moment, apprendre sur moi,

essayer de transmettre ce que j'ai reçu et gagner un peu en confiance. A cette occasion, je voudrais revenir vers toi, Judith, pour te dire que j'ai pris beaucoup de plaisir à faire les TPs de physique avec toi. Le fait que tu avais déjà enseigné une année me rassurait et à deux, c'était plus facile de gérer une classe d'une vingtaine d'étudiants. Merci Judith. Le jour où j'ai eu à donner le premier TD de ma vie, le stress et la peur étaient au summum. Sébastien F. avait essayé de me rassurer plus tôt dans la journée, mais rien n'y avait fait. Merci à toi, Bruno (encore doctorant à l'époque et qui était également chargé de TDs dans la matière où j'allais donner mon TD), d'avoir pensé à moi et de m'avoir appelée un peu avant le TD pour me rassurer et m'encourager. Merci également pour cette amitié (parce qu'anciens de DQN ? non, quand même pas...), pour les bons moments passés à jouer au badminton avec Quentin et Kévin ou à discuter autour d'un verre en dehors du boulot. Thierry T.L. (encore doctorant à cette période là), j'apprécie énormément ton courage d'avoir repris les études après plusieurs années passées à enseigner dans l'armée et d'avoir poursuivi en thèse. Merci de m'avoir fait part de tes expériences dans l'enseignement, mais également pour tous ces moments passés à m'expliquer les TPs de laser pour que je puisse me charger du TP EDFA et toi du reste. Je voudrais également vous remercier Jean-Pierre et Amed (électroniciens s'occupant des TPs de physique) pour votre disponibilité et votre aide dans la préparation des TPs de physique et d'optique. Enfin, je souhaiterais dire merci à tous ces étudiants dont j'ai croisé la route. J'espère que j'ai pu vous apporter un peu d'intérêt pour la matière vue ensemble.

Puis, un été arriva avec un grand évènement à préparer : une conférence organisée par notre laboratoire sur le campus (Optique Paris 13). Les doctorants et les post-doctorants ont été réquisitionnés pour cette occasion. L'expérience fut très intéressante, car j'ai pu travailler avec des membres de mon laboratoire que je connaissais moins bien comme toi, Vincent (maître de conférence). Ce fut un plaisir. Je me souviens encore de la fois où nous étions, Martine, Marc (notre ingénieur informaticien), Kinia (doctorant), Lat (doctorant), Lei (doctorant), deux autres stagiaires et moi, en pleine préparation des sacs pour les participants dans notre salle banalisée. Il faisait chaud, il fallait les faire bien et vite, mais tout s'est passé dans la bonne entente et dans la joie (d'ailleurs, malheureusement, si je me souviens bien, c'étaient les jeunes qui avaient gagné à la courses aux plus de sacs préparés). Ensuite, Martine qui est toujours prévoyante, nous a offert un bon jus de fruit bien frais en récompense. C'est un agréable souvenir et je voudrais vous remercier pour ce moment. Il y a eu aussi les fois où Lat, Kinia et moi, nous avons attendu à la gare pour indiquer

aux participants le chemin à suivre pour se rendre sur le campus. Lat, j'admire beaucoup ta façon de penser toujours positivement, même quand ça va mal, et ton courage face aux difficultés de la vie. Tu gardes toujours le sourire, c'est une très belle qualité. Kinia, la première fois que je t'ai rencontré, ce fut lors d'une formation à P7. Et je n'arrivais pas à croire que tu étais aussi du LPL parce qu'on ne s'était jamais encore rencontré bien que je sois arrivée depuis plus d'un an et toi, deux ans. C'était assez marrant de voir qu'il nous fallait aller bien loin de Villetaneuse pour faire connaissance, alors que tu es seulement de l'autre côté de mon bâtiment. Enfin, cela ne nous a pas empêché de devenir quand même amis. Tu m'as fait découvrir un, puis plusieurs autres univers musicaux que je n'y serais même pas allée explorer moi seule. Tu es aussi un expert dans les jeux de mots. Ils s'insèrent si bien dans la conversation que j'ai parfois du mal à m'en apercevoir, et c'est après coup, que je le remarque et que je me mets à rire. Maintenant que je suis partie, il n'y a aucun risque que le L2 s'effondre (si tu entends une explosion, ce sera plutôt du côté de chez moi, de l'autre côté de Paris) ou qu'on se fasse prendre en train de dealer du T. Merci les garçons pour nos pauses. A vous autres doctorants, anciens doctorants devenus docteurs aujourd'hui, stagiaires ou post-docotrans et pardonnez-moi pour ceux que j'oublie de citer, je voulais également vous dire merci d'avoir été là - une petite discussion ou un « salut, ça va ? » me faisait toujours plaisir. Merci à : Aurélie (toujours superbe avec tes cheveux roux et tes vernis à ongle), Fadwa (toujours élégante), Getachew (également pour ta gentillesse et pour m'avoir fait découvrir un peu ton pays), Anthony C., Frédéric A., Elias, Ngà, Karina, Anthony B. (aussi pour ta gentillesse, tes conseils précieux et ton soutien même loin du labo!!), Dany, Egor, Daniel L. (et pour ton écoute), Bruno N. (également pour tes anecdotes sur la préparation de bières maison), Antoine, Camilla (aussi pour notre goût du cidre), Joao (avec le petit coup de main pour descendre mon ordinateur du premier) et Roberto. Enfin, je voudrais dire merci à vous tous, permanents, ingénieurs, et autres qui forment notre laboratoire de physique des lasers. J'ai été enchantée de passer ces trois années auprès de vous. Merci pour les petites, moyennes ou grandes discussions, les saluts, bons appétits, bonnes soirées. Hélène, je voudrais aussi te dire que j'ai été très touchée, une fois, par ton geste : j'étais en train de déjeuner seule et tu es venue vers moi pour m'inviter à vous rejoindre à votre table. C'était vraiment très gentil de ta part, merci. Anne, ce sera pour la question que tu m'as posée quand je sortais de la répétition pour ma soutenance : « Tatiana, j'ai une question. Comment vas-tu t'habiller à ta soutenance ? ». Je ne m'y attendais pas du tout à celle-ci,



c'était marrant. Marc, merci pour ta gentillesse et pour la diffusion de la date et du lieu de ma soutenance. Tu le fais toujours si bien et sans te plaindre, alors qu'il nous a fallu plusieurs échanges par mail pour que tu puisses avoir toutes les informations nécessaires. Solen, ça a toujours été un plaisir de passer à ton bureau ! Pareillement pour toi, Carole. Ta nature posée et ton côté rassurant m'apportait une certaine paix, merci. Frédéric L., Paolo et Athanasios, ce sera un merci pour les blagues. Un petit mot également pour toi, Sean, pour te remercier de m'avoir fait partagé ta culture japonaise.

Les saisons passèrent, et un beau jour la fin arriva avec la soutenance. Bien évidemment, je ne me sentais pas prête, j'étais stressée et surtout très anxieuse à l'idée que c'était ma famille qui allait se charger du pot, mais qu'elle ne connaissait pas les lieux et que je ne pourrais pas être là pour les assister. Je n'avais encore sollicité l'aide de personne bien que Quentin me l'avait très gentiment proposée. Et puis, c'est Bérengère (post-doctorante) qui est venue vers moi. Bérengère, je sais que je te l'ai déjà dit mille fois, mais je veux te le dire encore une fois de plus ici : MERCI INFINIMENT. Ce n'était pas seulement l'accueil de ma famille et de l'aide pour l'installation du pot avec elle que tu m'as apportés, c'était bien plus : quelque chose que j'appellerai « paix ». Tu savais dans quel état j'étais, alors tu es venue avec Nicolas (ingénieur d'étude), parce que Nicolas est de nature très calme et rassurant, pour que je puisse me sentir bien (et ça a marché!), puis tu t'es chargée de toutes les tâches pour que je puisse uniquement me concentrer sur ma présentation. Cette attention restera toujours dans ma mémoire. Nicolas, à toi aussi, je voudrais te dire un grand MERCI, pour avoir été avec moi durant toute cette longue heure (qui s'est passée plutôt vite parce que tu étais là à m'écouter répéter) juste avant la soutenance. Tu as ramené le calme en moi. Merci aussi pour toutes les discussions que nous avons eues, mais également pour le concert de musique classique. Je ne vous oublie pas non plus, Thomas, Quentin et Fadwa pour l'aide que vous m'avez apportée ce jour là. Merci beaucoup Thomas, pour m'avoir accompagnée en premier dans l'amphi, d'avoir réussi à faire démarrer le vidéo projecteur, et pour être allé chercher ma famille quand ils sont arrivés. Merci beaucoup Quentin, Fadwa, Bérengère et Nicolas pour votre art de dresser la table et les plats : tout était si joliment décoré sur la table avec des bonbons. J'aimerais également vous remercier Mesdames et Messieurs les membres du jury d'avoir participé à la discussion de ce travail de thèse. Enfin, je souhaiterais terminer par demander pardon à toutes les personnes que je n'ai pas citées ici, mais qui ont participé à ma vie au laboratoire et remercier quelques amis (Matthieu ; Kessen ; les Pirates du Sud : Mat'

et François ; Lionel et tes magnifiques photos ensoleillées ; Laurent et tes plats au chaton, mais ce sont les cuisses que je préfère ; Akria pour nos bureaux toujours propres) et sans aucun doute le plus important, ma famille : mes parents, Isa et Margo. Merci du fond du coeur pour tout.

Un merci également à vous, cher lecteur, pour l'intérêt que vous portez à mon sujet de thèse. Bonne lecture !



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Les lasers organiques : généralités et particularités</b>	<b>11</b>
1.1 Principe de fonctionnement d'un laser . . . . .	14
1.2 Molécules organiques : diagramme d'énergie et interactions avec la lumière	16
1.2.1 Diagramme d'énergie . . . . .	16
1.2.2 Interaction avec la lumière . . . . .	19
1.3 Lasers organiques liquides et solides : avantages et inconvénients . . . . .	26
1.4 Les différentes structures de lasers organiques solides en film mince . . . . .	27
1.4.1 Les guides d'onde . . . . .	28
1.4.2 Les microcavités . . . . .	31
1.4.3 Le <b>V</b> ertical <b>E</b> xternal- <b>C</b> avity <b>S</b> urface-emitting <b>O</b> rganic <b>L</b> aser (VEC-SOL) . . . . .	32
<b>2 Les VECSOLs</b>	<b>35</b>
2.1 Résultats de l'équipe déjà existants . . . . .	35
2.1.1 Conditions expérimentales . . . . .	35
2.1.2 Emission laser limitée par diffraction ( $M^2=1$ ) . . . . .	36
2.1.3 Efficacité de conversion . . . . .	36
2.1.4 Spectre d'émission et accordabilité en longueur d'onde sur 40 nm environ . . . . .	38
2.1.5 Dégradation et « laser power scaling » . . . . .	39

2.1.6	Accordabilité dans l'UV . . . . .	42
2.2	Optimisation du VEC SOL . . . . .	43
2.2.1	Optimisation du coupleur de sortie . . . . .	44
2.2.2	Performances avec le Harrier . . . . .	46
2.3	Le projet VECSPRESSO . . . . .	48
<b>3</b>	<b>Dégradation des lasers organiques solides</b>	<b>57</b>
3.1	La dégradation : observations, origines du phénomène et solutions existantes	58
3.2	Des dégradations dépendantes des matériaux organiques . . . . .	62
3.3	Etudes des paramètres ayant une influence sur la photodégradation . . . . .	65
3.3.1	Population dans les niveaux d'énergie . . . . .	65
3.3.2	Energie de pompe . . . . .	67
3.3.3	Energie intracavité et longueur de la cavité . . . . .	68
3.3.4	Cadence du laser de pompe . . . . .	73
3.4	Etude thermique sur la photodégradation . . . . .	76
3.5	La dégradation vue par microscope optique . . . . .	81
3.5.1	Dispositif expérimental . . . . .	82
3.5.2	VECSOL PM650 (1 %) : PMMA . . . . .	84
3.5.3	VECSOL DCM (1 %) : PMMA . . . . .	86
3.5.4	Discussion . . . . .	89
3.6	Conclusions . . . . .	92
<b>4</b>	<b>Polarisation dans les lasers organiques solides</b>	<b>95</b>
4.1	La polarisation des lasers inorganiques . . . . .	96
4.1.1	Lasers dont l'émission est naturellement polarisée . . . . .	96
4.1.2	Lasers dont l'émission est naturellement non polarisée . . . . .	97
4.2	Notions sur la fluorescence des molécules organiques . . . . .	100
4.2.1	Nature vectorielle du moment dipolaire de transition . . . . .	101
4.2.2	Phénomène de photosélection . . . . .	101

4.2.3	Taux de polarisation en fluorescence . . . . .	104
4.2.4	Valeurs possibles pour le taux de polarisation en fluorescence . . . .	104
4.2.5	Phénomènes de dépolarisation de fluorescence . . . . .	110
4.3	Dispositifs expérimentaux . . . . .	117
4.4	Polarisation de fluorescence du DCM, du PM650 et de la Rh640 . . . . .	119
4.4.1	Structure chimique et taux de polarisation en fluorescence . . . . .	120
4.4.2	Transferts d'énergie et taux de polarisation en fluorescence . . . . .	122
4.4.3	Polarisation de la fluorescence pour une excitation dans l'état $S_n$ ( $n>1$ )	131
4.5	Polarisation des VECsOLs . . . . .	131
4.5.1	Polarisation en laser pour un pompage dans l'état $S_1$ . . . . .	132
4.5.2	Contrôle du taux de polarisation en laser par l'ellipticité de la polarisation de la pompe . . . . .	137
4.5.3	Evolution du taux de polarisation en laser en fonction de la concentration . . . . .	138
4.5.4	Polarisation en laser pour un pompage dans l'état $S_n$ ( $n>1$ ) . . . . .	140
4.5.5	Polarisation de laser et dégradation du laser . . . . .	141
4.6	Conclusions . . . . .	143
<b>Conclusion et perspectives</b>		<b>145</b>
<b>A Fabrication des échantillons</b>		<b>149</b>
A.1	Etapas de fabrication . . . . .	149
A.2	Conditions de fonctionnement du spin-coater . . . . .	150
<b>B Propriétés spectrales des matériaux</b>		<b>151</b>
B.1	Les colorants . . . . .	151
B.1.1	Rhodamine 640 . . . . .	152
B.1.2	Pyrométhène 597 et 650 . . . . .	153
B.1.3	DCM . . . . .	156
B.2	La matrice hôte en PMMA . . . . .	159

<b>C</b>	<b>Programme d'acquisition des données</b>	<b>161</b>
<b>D</b>	<b>Stabilité temporelle du VECSOL</b>	<b>165</b>
<b>E</b>	<b>Polarisation de fluorescence - Calculs</b>	<b>169</b>
E.1	Relation entre le taux de polarisation de fluorescence et la distribution angulaire des moments de transition d'émission . . . . .	170
E.2	Taux de polarisation de fluorescence pour un moment de transition d'absorption et d'émission parallèles . . . . .	172
E.3	Taux de polarisation de fluorescence pour un moment de transition d'absorption et d'émission non parallèles . . . . .	174
E.4	Dépendance du taux de polarisation de fluorescence en concentration en colorant . . . . .	175
<b>F</b>	<b>Conversion de concentrations en pourcentage massique en mol.L<sup>-1</sup></b>	<b>179</b>
<b>G</b>	<b>Taux d'extinction du polariseur tournant</b>	<b>181</b>
<b>H</b>	<b>Calculs d'incertitude sur les données expérimentales en fluorescence</b>	<b>183</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>185</b>

# Introduction

## Les lasers

La grande famille des lasers vit le jour en 1960 avec son premier représentant, un laser à rubis créé par Théodore Maiman [[Maiman, 1960](#)]. Depuis, de nombreux autres lasers solides, liquides ou gazeux avec chacun leurs spécificités ont fait leur apparition.

Le mot laser est l'acronyme de **L**ight **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation. De nos jours, ils sont devenus si présents que nous n'y faisons presque plus attention : nous les retrouvons par exemple dans la vie de tous les jours lorsque nous nous connectons à Internet par fibre optique (notons que le prix Nobel de physique a été attribué à Charles K. Kao en 2009 pour ses travaux sur les fibres optiques) ou quand nous utilisons un lecteur de CD/DVD, de codes barres, mais aussi une imprimante laser. La liste est longue, mais voici quelques illustrations moins quotidiennes.

Dans le domaine médical, les lasers ont pris une place importante ces dernières années surtout en ophtalmologie avec le traitement de la myopie, de certains glaucomes ou du décollement de la rétine, mais aussi en dermatologie avec le traitement des angiomes, des taches pigmentaires ou des cicatrices. Ils sont également utilisés à des fins esthétiques comme pour gommer des rides superficielles, effacer des tatouages ou encore obtenir une épilation de longue durée. Certaines maladies qui nécessitaient une intervention chirurgicale, telle que les varices, peuvent être remplacées maintenant par un traitement chirurgical par laser évitant ainsi au patient une hospitalisation.

Dans l'industrie, les lasers sont utilisés pour le contrôle non destructif. Un exemple est la détection de défauts dans une pièce métallique à l'aide d'un laser comme source ultrasonore indirecte : l'échantillon est irradié par un faisceau laser, l'absorption locale des radiations engendre une augmentation de la température et par conséquent, une dilatation thermique du matériau. Des contraintes mécaniques apparaissent alors et sont à



l'origine de la création d'ondes acoustiques dans le matériau. Elles sont par la suite décelées optiquement avec un interféromètre [Aindow et al., 1984]. Cette technique est aussi utilisée sur d'autres matériaux comme les polymères ou les céramiques, et non seulement pour la détection de défauts, mais aussi pour mesurer des épaisseurs, caractériser l'élasticité des matériaux ou estimer la qualité des interfaces. A l'opposé de ces techniques non destructives, le laser peut servir à découper des pièces avec une très bonne précision et rapidement, c'est le cas du verre qui représente un matériau important pour de nombreuses utilisations (architecture, automobile, affichage...), la découpe s'effectue dans ce cas avec un laser à  $CO_2$  ou un laser Nd :YAG émettant dans l'infrarouge (IR) [Nisar et al., 2013]. Une application peut-être un peu moins connue du grand public est la détermination de la concentration de sucre dans les jus sucrés utilisant un saccharimètre [Avila, 1996].

Les lasers sont également un outil indispensable en recherche. Le LIDAR (Light Detection And Ranging) est une technique de détection et de télémétrie par la lumière. Elle repose sur la collecte de la lumière diffusée par les molécules atmosphériques après avoir été excitées par un rayonnement laser. Elle permet en particulier de cartographier la composition en particules (molécules d'eau dans les nuages, particules de fumées, polluants...) dans l'atmosphère [Bretenaker and Treps, 2010]. Pour des applications plus fondamentales, le laser est un très bon outil pour repérer des déplacements inférieurs à l'angström. Cependant, tous les lasers ne peuvent pas accomplir les mêmes fonctions et ceux qui vont nous intéresser sont les lasers à colorant, appelés aussi lasers organiques.

### Les lasers organiques

L'étymologie du mot *colorant* prend sa source dans l'industrie chimique et textile qui l'utilisait pour désigner l'ensemble des molécules chimiques pi-conjuguées, c'est-à-dire comportant une alternance de liaisons simples et doubles. Un exemple connu : la Rhodamine 6G (Rh6G), illustrée par la Fig.1, de couleur bronze-rouge, émet dans le jaune-rouge lorsqu'elle est dissoute dans de l'alcool avec un éclairage par une lumière verte.

Les molécules organiques pi-conjuguées intéressantes pour les applications laser sont celles qui sont dotées de propriétés de fluorescence, c'est-à-dire qui ont un rendement quantique de fluorescence élevé. La fluorescence des molécules organiques est une caractéristique très utilisée dans de nombreuses applications. Elle peut être par exemple, employée pour analyser des échantillons biologiques, car elle offre de nombreuses propriétés qui dépendent de l'environnement ou qui peuvent renseigner sur la dynamique d'une

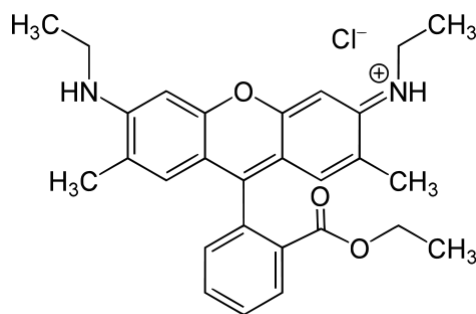


FIGURE 1 – Formule chimique de la Rhodamine 6G.

cellule. Des techniques de diagnostic sont ainsi apparues permettant d'obtenir des images qui utilisent comme signal non seulement l'intensité de la fluorescence, mais aussi le temps de vie de cette fluorescence qui dépend de l'environnement immédiat d'une molécule, la polarisation de cette fluorescence qui renseigne entre autres sur la dynamique de rotation d'une molécule, ou encore le photoblanchiment ou le quenching de cette fluorescence par interaction avec l'environnement. La technique qui repose sur le photoblanchiment est le FRAP pour Fluorescence Recovery After Photobleaching. Elle consiste à illuminer le milieu fluorescent sur une petite zone avec un laser focalisé jusqu'à ce que les molécules fluorescentes se dégradent toutes. Ces molécules vont diffuser et d'autres vont les remplacer dans la zone d'irradiation. Une émission lumineuse réapparaît alors progressivement dans la zone photoblanchie, et le temps d'apparition de cette lumière permet de remonter au coefficient de diffusion [Bonetti and Roger, 2013].

L'émission stimulée dans une molécule pi-conjuguée à l'origine de l'effet laser est un phénomène d'interaction entre une molécule organique et des photons, au même titre que l'absorption et la fluorescence. Bien qu'elle soit moins exploitée que la fluorescence, l'émission stimulée trouve aussi ses applications en microscopie : par exemple, dans la microscopie dite STED ou Stimulated Emission Depletion microscopy qui permet d'obtenir des images avec une résolution inférieure à la limite de diffraction (mise à l'honneur par le prix Nobel de chimie 2014) ou l'utilisation combinée de l'émission spontanée et de l'émission stimulée pour observer des chromophores qui émettent très peu [Min et al., 2009]. L'étude de l'émission stimulée des composés organiques peut donc être, sur un plan fondamental, très riche et nourrir des domaines connexes dans l'électronique organique (cellules solaires, OLEDs...) ou dans le domaine de l'imagerie biologique.

Lorsque nous parlons d'émission stimulée, nous pensons aussi immédiatement à « laser ». Les lasers organiques ou à colorant, bien que parmi les derniers à avoir été découverts (1966), ont été pendant des années des sources lasers capitales pour un grand nombre d'applications et d'études fondamentales. En effet, c'est la seule source laser capable d'émettre un rayonnement accordable en longueur d'onde dans tout le spectre visible, ce qui la rend indispensable pour nombre d'études, par exemple spectroscopiques. Le large spectre d'émission des molécules organiques a aussi permis de réaliser avec ces lasers les premières sources femtosecondes. De nos jours, ces lasers organiques basés sur la dissolution de molécules de colorant dans un solvant liquide ne sont quasiment plus employés dans l'industrie, mais nous en trouvons encore en service dans les laboratoires de recherche. Les inconvénients dus à la toxicité des composés employés et à la maintenance compliquée de ces sources (remplacement du colorant, pompes à circulation, réglages...) ont fait que les sources accordables utilisées aujourd'hui, font appel à des technologies solides basées sur des phénomènes non linéaires dans les cristaux ou des fibres optiques (oscillateurs paramétriques optiques, supercontinuuums...). Il existe néanmoins, depuis plusieurs années, un regain d'intérêt pour les lasers organiques : nous savons dorénavant les réaliser simplement sous forme de couches minces solides, les rendant potentiellement intéressantes pour les applications. Par exemple, Woggon et al. ont récemment présenté un spectrophotomètre compact utilisant comme source d'éclairement accordable, un laser organique en  $\text{Alq}_3$  :DCM pompé dans l'UV. Le schéma du dispositif est donné en Fig.2 ; la résolution et la sensibilité sont comparables à celles des spectrophotomètres commerciaux [Woggon et al., 2010]. Grâce à des techniques simples de fabrication et peu coûteuses, l'idée de miniaturiser ce genre de spectrophotomètre à laser organique a émergé et des travaux ont été réalisés pour aboutir vers des systèmes dits « lab-on-a-chip » ou « laboratoire sur puce ». Ce sont des dispositifs pratiques qui rassemblent sur un substrat miniaturisé des fonctions de laboratoire, comme un spectrophotomètre dans le cas présent, permettant ainsi de gagner du temps dans l'analyse des données puisqu'il n'y a plus nécessité d'envoyer les échantillons à des laboratoires d'analyse. Un dispositif « lab-on-a-chip » est composé d'un laser servant de source d'éclairement, la lumière laser est guidée vers la cuve où se trouvera la substance à analyser par des guides d'onde, puis la fluorescence émise par l'échantillon est recueillie par des photodiodes, voir l'illustration en Fig.3 [Balslev et al., 2006]. Depuis 2011, une start-up allemande, Visolas, issue de l'université de Karlsruhe, s'est créée autour du concept de laser organique solide accordable dans

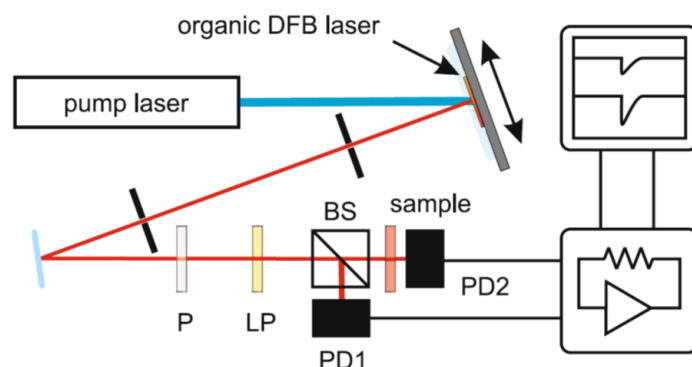


FIGURE 2 – Schéma du dispositif expérimental - spectrophotomètre utilisant un laser organique DFB en  $Alq_3$ :DCM pompé dans l'UV comme source d'éclairement, figure issue de [Woggon et al., 2010].

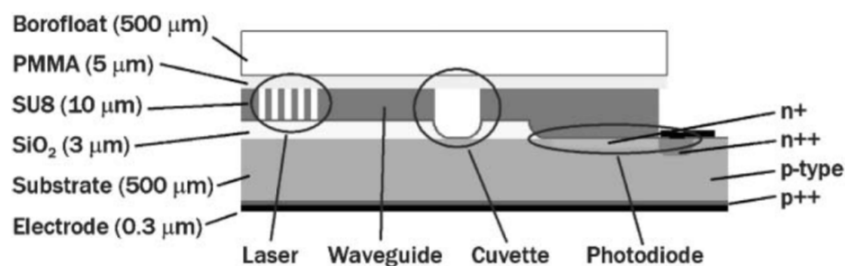


FIGURE 3 – Schéma d'un système « lab-on-a-chip ». Celui-ci est composé de plusieurs parties (de gauche à droite) : le laser, le guide d'onde en polymère, la cuve où sera placée la substance à analyser et les détecteurs (des photodiodes), figure issue de [Balslev et al., 2006].

le visible, essentiellement pour des applications de diagnostic médical<sup>1</sup>. C'est la première valorisation de lasers organiques solides à ce jour.

Une autre application intéressante des lasers organiques solides est la détection de substances (polluantes, explosives...) en faible quantité. En effet, une caractéristique des systèmes non linéaires est qu'en présence d'une perturbation de faible amplitude en entrée, ils répondent par un signal de grande amplitude. Les lasers sont des systèmes non linéaires : une modification, même petite, des conditions initiales comme la présence d'une autre espèce dans le laser, peut engendrer une variation dans le seuil d'émission laser, l'efficacité

1. <http://visolas.de/en>

de conversion ou la longueur d'émission [Forget and Chénais, 2013]. Il est facile alors de comprendre que les lasers peuvent également servir de capteurs. Une illustration est proposée en Fig.4 : la molécule de TNT (2,4,6-trinitrotoluène) en contact avec un polymère fluorescent, réagit avec celui-ci en se réduisant. Par conséquent, la lumière émise par le polymère est diminuée. Rose et al. ont montré qu'il était possible de détecter des traces de TNT ou de DNT (2,4-dinitrotoluène) avec une émission fluorescente du milieu en polymère semiconducteur organique en présence de ces molécules [Rose et al., 2005].

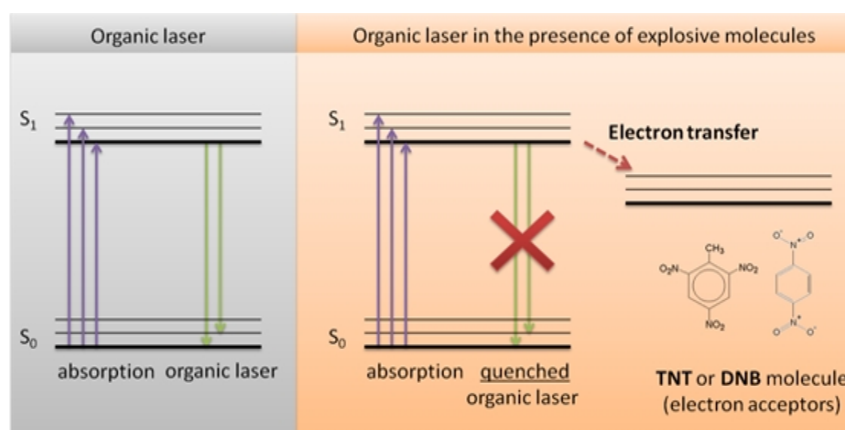


FIGURE 4 – Principe de détection de substances indésirables, comme la TNT ou le DNB, avec un laser organique. La présence de ces substances quenche l'émission laser et réduit par conséquent l'efficacité de conversion, figure issue de [Forget and Chénais, 2013].

Enfin, un dernier grand exemple d'application concerne les télécommunications. Un signal lumineux se propageant dans une fibre optique s'atténue le long de la fibre à cause de phénomènes d'absorption ou de diffusion, c'est pour cette raison que les signaux qui s'y propagent sont dans l'IR ( $1.3 \mu\text{m}$  -  $1.5 \mu\text{m}$ ), où les pertes sont les plus faibles dans les fibres en silice. Il est donc nécessaire de placer des amplificateurs sur la fibre pour éviter que le signal ne se perde avant d'atteindre sa destination finale. Une étude de Dou et al. a montré que les lasers organiques solides en microanneaux (microrings) déposés autour de la fibre optique et en pompage longitudinal (Fig.5.a) fonctionnaient avec un seuil d'émission laser quarante fois plus faible que celui obtenu avec un pompage transversal (Fig.5.b) [Dou et al., 2002]. En choisissant les bons matériaux, il est possible d'imaginer utiliser ces lasers microrings comme amplificateur de signaux sur des fibres optiques [Vardeny, 2002]. D'autres études ont montré qu'il était possible d'obtenir un gain avec des fibres optiques plastiques dopés en colorant [Kuriki et al., 2000] [Amarasinghe et al., 2009].

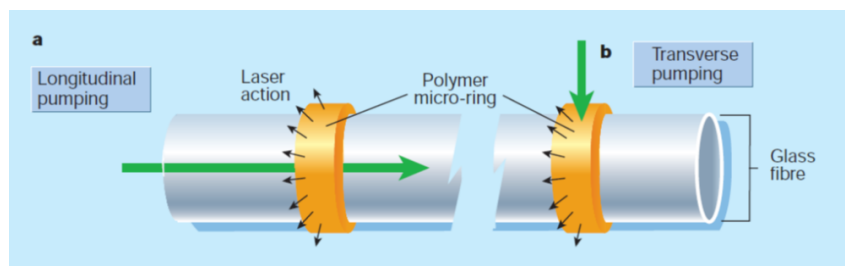


FIGURE 5 – Schéma en a) d'un pompage longitudinal d'un laser microring et en b) d'un pompage transversal du même laser. Le laser de pompe est représenté en vert et l'émission laser par les flèches noires, figure issue de [Vardeny, 2002].

Diverses applications peuvent être encore citées telles que l'ablation de polymère avec un laser à colorant de coumarine [Law et al., 1980] ou l'utilisation en tant que marqueurs biochimiques pour la détection de cancers [Schneider et al., 2005] [Lu et al., 2008]. Malheureusement, un problème inévitable avec les lasers organiques solides est la photodégradation qui limite leur durée de vie. Des progrès ont néanmoins été réalisés depuis quelques années avec par exemple l'encapsulation des films [Richardson et al., 2007]. Remarquons que ce problème de la durée de vie des matériaux organiques est aussi posé de façon aiguë pour les OLEDs (Organic Light Emitting Diode) qui sont des dispositifs bien plus avancés que les lasers au point de vue industriel. Les techniques d'encapsulation ont permis de résoudre ces problèmes et les OLEDs commercialisées actuellement affichent facilement des durées de vie de plusieurs milliers voire dizaines de milliers d'heures.

D'un point de vue plus fondamental, un laser organique (si la cavité l'autorise) permet de contrôler complètement le débit d'émission stimulée. Il est donc *a priori* une sorte de « boîte à outils » photophysique donnant accès aux paramètres photophysiques de molécules émissives comme par exemple, des constantes de croisement intersystème ou des rendements quantiques de fluorescence, ou de mieux appréhender des phénomènes qui rentrent en concurrence avec l'émission stimulée, comme des transferts d'énergie ou des transferts de charges au niveau d'une hétérojonction organique.

## Contexte de la thèse

L'équipe Photonique Organique du Laboratoire de Physique des Lasers (LPL), à l'Université Paris 13, à Villetaneuse, travaille sur les lasers organiques depuis 2007. Au

cours de la thèse d'Hadi Rabbani-Haghighi (2008-2011), elle a mis au point une nouvelle configuration de laser organique solide baptisée VEC SOL pour **V**ertical **E**xternal-**C**avity **S**urface-emitting **O**rganic **L**aser [Rabbani-Haghighi et al., 2010]. L'idée a été d'appliquer des concepts issus du monde des lasers inorganiques aux lasers organiques solides, notamment en vue de l'optimisation des performances de ces lasers (efficacité, accordabilité en longueur d'onde, qualité de faisceau), une étape nécessaire pour aller vers les applications.

Avec le VEC SOL, l'idée a été de partir d'une géométrie de type VECSEL (**V**ertical **E**xternal **C**avity **S**urface **E**mitting **L**aser) formée d'une couche mince de matériau à gain semiconducteur déposé sur un miroir diélectrique hautement réfléchissant et d'un miroir de sortie concave indépendant, et de remplacer simplement le milieu semiconducteur par un film mince de colorant organique dissous dans une matrice de polymère solide. Le pompage optique se fait dans l'axe de l'émission. La taille du faisceau de pompe est choisie de sorte qu'elle recouvre le mode laser. Le laser se compose donc d'une cavité formée d'un milieu à gain déposé sur un miroir plan diélectrique et d'un miroir concave, et d'une source optique tel qu'il est décrit par la Fig.6.

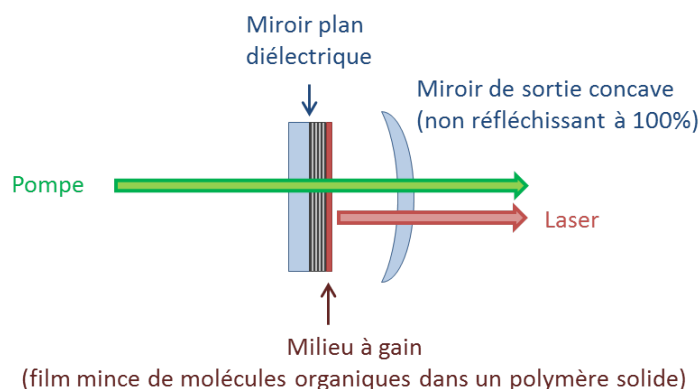


FIGURE 6 – Schéma d'un VEC SOL (**V**ertical **E**xternal **C**avity **S**urface-emitting **O**rganic **L**aser). Le milieu à gain est formé d'un film mince de molécules organiques disposées dans une matrice solide de polymère. Celui-ci est déposé sur un miroir plan diélectrique. La cavité est refermée par un deuxième miroir concave de manière à former une cavité stable. Le pompage est optique. Il se fait par un autre laser à la longueur d'onde d'absorption des molécules de colorant.

Ce laser présente plusieurs avantages. Tout d'abord, à l'inverse d'une microcavité, il s'agit d'une cavité optiquement stable, c'est-à-dire que les modes électromagnétiques qui

peuvent osciller dans la cavité sont des modes propres, définis uniquement par les propriétés géométriques de la cavité. Cela a l'avantage d'offrir un mode dont la divergence peut être la plus petite possible, c'est-à-dire limitée par la diffraction (quantifiée par le paramètre  $M^2=1$ ). De plus, en faisant en sorte que ce mode soit adapté à la taille du faisceau de pompe, nous pouvons maximiser l'efficacité du laser. Il a ainsi été possible d'atteindre des rendements de l'ordre de 50% [Rabbani-Haghighi et al., 2011]. Enfin, comme la cavité est une cavité externe, insérer des éléments tels qu'un cristal BBO pour faire du doublement en fréquence par exemple est tout à fait envisageable et l'équipe l'a réalisé en 2011 [Forget et al., 2011].

## Objectifs et plan de la thèse

La présente thèse fait suite à celle d'Hadi Rabbani. Au terme de sa thèse, le principe du VEC SOL avait été démontré ainsi que le doublement de fréquence intracavité. Il s'agit maintenant d'étudier plus en détails les différents aspects des VEC SOLs. L'objectif est d'une part d'optimiser les performances du VEC SOL dans le but d'amener vers un prototype de laser organique largement accordable, potentiellement valorisable et d'autre part, d'étudier deux aspects plus fondamentaux : la photodégradation et la polarisation des VEC SOLs. La thèse est structurée en quatre chapitres.

Le premier chapitre est une présentation des lasers organiques liquides et solides en général avec un rappel sur le principe de fonctionnement des lasers.

Le deuxième chapitre est consacré aux VEC SOLs dans lequel nous aborderons l'optimisation des performances du VEC SOL. Deux objectifs sont à atteindre : optimiser le rendement de conversion et réaliser l'accordabilité en longueur d'onde dans le visible. En parallèle, l'équipe a cherché des pistes pour valoriser le VEC SOL en contournant la principale difficulté posée par la photodégradation avec l'introduction d'un nouveau concept utilisant des « capsules lasers jetables », concept qui est soutenu par une ANR 2012-2014 (projet VECSPRESSO). Le chapitre s'articule ainsi : une première partie est consacrée à l'exposition des expériences de caractérisation obtenues lors de la thèse précédente, puis une deuxième partie concerne nos expériences d'optimisation pour mener à l'architecture laser VECSPRESSO et enfin, une dernière partie est dédiée à la description du projet VECSPRESSO, dispositif permettant une accordabilité sur une grande plage en longueurs d'onde dans le visible et des résultats obtenus avec ce dispositif.



Le troisième chapitre traite directement des problèmes de la photodégradation. Le photoblanchiment a été étudié en fluorescence et utilisé en microscopie, et de nombreuses études rapportent des durées de vie pour les lasers organiques. Notre but n'est pas d'essayer d'élaborer des modèles photophysiques complexes autour des données de photodégradation, car nous ne disposons pas ce savoir, mais plutôt de mettre en évidence des tendances générales : comment la photodégradation varie-t-elle avec la cadence et la longueur de l'impulsion ? Pouvons-nous suspecter des effets thermiques en plus des effets photochimiques ? Comment la qualité du faisceau du laser évolue-t-elle dans le temps ? Enfin, nous avons sondé l'influence de l'intensité laser intracavité, à densité de puissance de pompe absorbée constante, sur la photodégradation. Nous avons ainsi pu montrer que la vitesse de dégradation dépend non seulement de l'énergie de pompe déposée sur un matériau, ce qui paraît évident, mais aussi de l'intensité intracavité, ce qui l'est beaucoup moins. Comme nous pouvons faire varier de manière indépendante cette intensité intracavité, nous montrerons que plus elle est importante, plus la dégradation du matériau est lente.

Enfin, le dernier chapitre s'intéresse à la polarisation des lasers organiques. Nous nous sommes interrogés sur les liens entre la polarisation de l'émission laser et celle de la fluorescence, sur la base de premières observations *a priori* paradoxales. Par exemple, pourquoi la polarisation de la fluorescence d'un échantillon peut être différente de celle en fonctionnement laser, alors que l'émission stimulée démarre sur l'émission spontanée. L'objectif de cette étude est prospectif et fondamental, bien que nous puissions à terme imaginer utiliser la polarisation d'un laser comme une grandeur mesurable complémentaire aux grandeurs classiques (le seuil, l'efficacité, la longueur d'onde) pour réaliser des capteurs à base de lasers organiques par exemple. Cette étude a également un autre côté attrayant, car contrairement à la plupart des lasers, la polarisation des VECsOLs n'est pas imposée par les éléments qui constituent la cavité, mais elle dépend seulement du matériau et de la polarisation du laser de pompe.

# Chapitre 1

## Les lasers organiques : généralités et particularités

Grâce aux travaux de Peter Sorokin et de John Lankard, six ans après l'invention du premier laser, le premier laser organique vit le jour [Sorokin and Lankard, 1966]. C'était un laser à base de chloro-alumino-phthalocyanine pompé par un laser à rubis. Quasiment en même temps, Fritz P. Schäfer obtint de l'émission stimulée avec un laser à colorant liquide (cyanine dissous dans le méthanol) pompé aussi avec un laser à rubis. Une accordabilité sur 60 nm fut montrée en changeant la concentration du colorant dans le solvant, voir la Fig.1.1 [Schäfer et al., 1966].

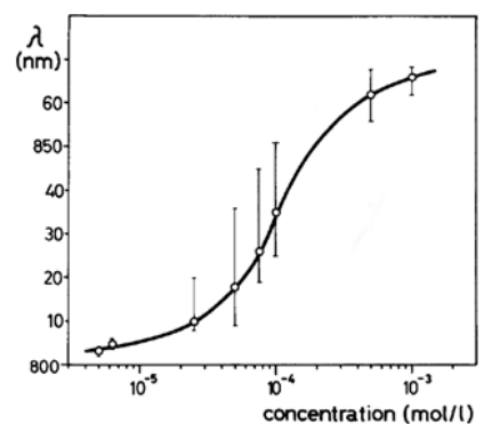


FIGURE 1.1 – Accordabilité sur 60nm environ avec un laser en cyanine dans du méthanol, figure d'après [Schäfer et al., 1966].

Les recherches utilisant les composés organiques pour les lasers avaient en fait commencé dès 1960. Utiliser les colorants comme milieu à gain était très intéressant, car que ce soit sous forme liquide ou solide, ils peuvent donner des lasers dont la longueur d'onde est accordable dans le visible comme l'illustre la Fig.1.2.

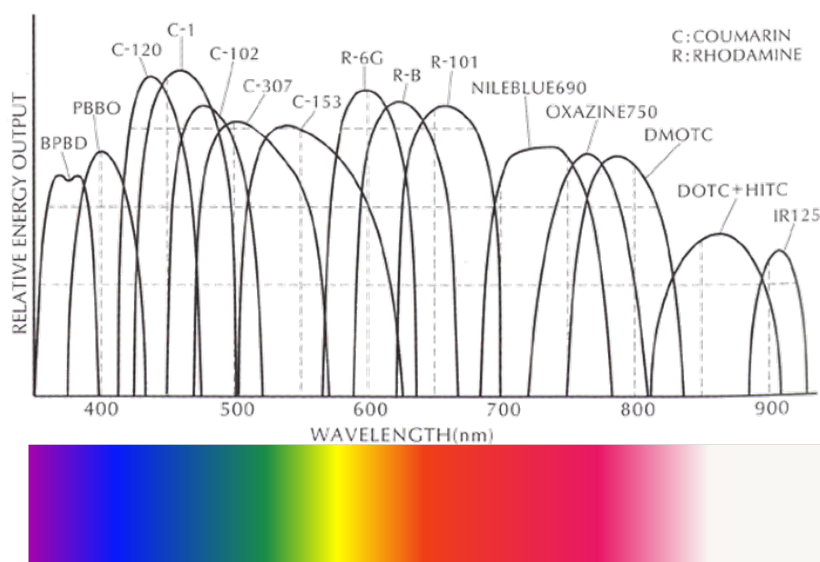


FIGURE 1.2 – Longueur d'onde d'émission laser accordable sur le spectre visible avec des molécules de Coumarine et de Rhodamine.

Les recherches continuèrent et en 1967, le premier laser organique solide en Rhodamine 6G dans du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) pompé par un laser Nd doublé fut mis au point par B. H. Soffer et B. B. McFarland [Soffer and McFarland, 1967]. Puis en 1968, ce fut le tour du premier laser organique solide pompé par lampe flash (démonstration de O. Peterson et de B. Snavely [Peterson and Snavely, 1968]). Le développement des lasers organiques solides prit ensuite beaucoup de retard par rapport aux lasers organiques liquides à cause d'une dégradation plus rapide due à l'absence de recyclage des molécules endommagées, mais de nouveaux procédés de fabrication comme le dopage dans une matrice polymère à base silicatée par synthèse sol-gel (un exemple, les ormosils de l'anglais, **organically modified silicate** [Yang et al., 2004]) ou la mise au point de nouvelles molécules comme les Pyrrométhènes redonnèrent un intérêt nouveau pour les lasers organiques solides dans les années 1990.

Le vrai point de départ du renouveau des lasers organiques solides date de 1996, année

où le premier laser à semiconducteur organique fut réalisé par R.H. Friend et son équipe [Tessler et al., 1996]. La notion de semiconducteur organique fit son apparition avec l'électronique organique. Ce terme regroupe une famille de matériaux plus large que ce que nous appelions alors les « colorants » : il comprend toutes sortes de petites molécules pi-conjuguées et de polymères conjugués, y compris des composés peu ou pas émissifs, mais qui ont des propriétés de transport de charges. Nous utilisons encore traditionnellement le terme « colorant » au lieu de « semiconducteur organique » quand le matériau étudié ne possède pas de propriétés de transport de charges, par exemple les colorants dissous dans un polymère non conducteur comme le PMMA. Les lasers dont les molécules fluorescentes sont incorporées dans un solvant liquide ou solide non conducteur restent des lasers « à colorant » [Forget and Chénais, 2013]. L'arrivée des semiconducteurs organiques a également ouvert la voie vers de nouvelles techniques de fabrication de milieu à gain prenant la forme de films minces : par évaporation thermique sous vide ou par voie liquide (en solution). Ces techniques, comme le dépôt à la tournette ou spin-coating, le « doctor blading » ou encore le dépôt par jet d'encre, couplées souvent à des techniques de nanolithographie, ont permis de réaliser des dispositifs lasers avec des géométries très variées et à bas coût.

L'intérêt de la communauté pour les lasers organiques fut longtemps guidé par un objectif ambitieux : la réalisation d'un laser organique pompé électriquement. Cela paraissait envisageable puisque les OLEDs fonctionnent très bien : sur le modèle des LEDs et des diodes lasers inorganiques, il devrait être possible de réaliser une diode laser organique. Cependant, les difficultés pratiques et théoriques s'étaient révélées très importantes, et leur description est en grande partie en dehors du sujet de la présente thèse. Néanmoins, il est intéressant de noter que de nombreuses équipes ont choisi depuis quelques années de s'intéresser aux lasers organiques solides pompés optiquement, en tant que tels, sans référence à un éventuel pompage électrique futur. Dans ce cadre, la première évolution importante date de 2003 avec la première utilisation d'un laser « microchip », c'est-à-dire dans lequel les miroirs sont directement déposés sur le cristal laser et le cristal doubleur, le tout formant un seul ensemble monolithique très compact [Turnbull et al., 2003], comme laser de pompe en remplacement des lasers Nd :YAG doublés en fréquence ou à azote utilisés jusque là. Cela a été le commencement d'une recherche intense de miniaturisation et de diminution du coût de la pompe qui a conduit trois ans après à la démonstration du pompage par diode laser [Riedl et al., 2006]. En 2008, Y. Yang et al. montrèrent pour la

première fois un effet laser avec un pompage par LED [Yang et al., 2008]. Ces développements marquèrent l'entrée des lasers organiques solides dans le domaine des applications, comme le démontra la création en 2011 de la première start-up basée sur cette technologie (Visolas, en Allemagne).

Dans la suite, nous verrons les spécificités des lasers organiques après un bref rappel sur le principe de fonctionnement des lasers.

## 1.1 Principe de fonctionnement d'un laser

La lumière interagit avec la matière suivant trois processus fondamentaux : l'absorption, l'émission spontanée et l'émission stimulée, tous illustrés par la Fig.1.3. Soit  $\Delta E$  l'énergie qui sépare le niveau fondamental 1 du premier niveau excité 2 et un photon incident d'énergie égale à  $\Delta E$ . L'absorption correspond au cas où un atome dans le niveau 1 absorbe l'énergie du photon pour passer dans le niveau 2. L'émission spontanée est le retour d'un atome dans le niveau 2 vers le niveau 1 par émission d'un photon d'énergie  $\Delta E$ . Enfin, l'émission stimulée est le retour d'un atome dans le niveau 2 vers le niveau 1 en présence d'un photon incident, le photon émis a les mêmes caractéristiques que celles du photon incident : l'énergie lumineuse est amplifiée.

Peu importe l'aspect du laser, il est avant tout un oscillateur optique. Pour qu'il fonctionne, trois éléments sont indispensables : le milieu à gain, la cavité laser et une source d'énergie extérieure, représentés dans la Fig.1.4.

Au départ, l'énergie fournie par la pompe est absorbée par les molécules du milieu à gain qui peut être un gaz, un liquide ou un solide. Ces molécules passent alors dans un état excité puis, après un certain temps correspondant à la durée de vie de l'état excité, elles retournent dans l'état fondamental par émission spontanée. Les photons émis peuvent contribuer à une émission stimulée : des molécules excitées se dés excitent en émettant un photon identique aux photons incidents dans la cavité. La lumière est donc amplifiée, mais une compétition reste entre l'émission stimulée et l'absorption sur la même transition. Comme les probabilités de transition entre deux niveaux électroniques sont rigoureusement identiques pour l'absorption et l'émission stimulée (d'après Einstein), cette dernière devient prédominante sur l'absorption quand la population de molécules dans l'état excité est supérieure à celle dans l'état de la transition laser, c'est ce que l'on appelle l'inversion

### 1.1. Principe de fonctionnement d'un laser

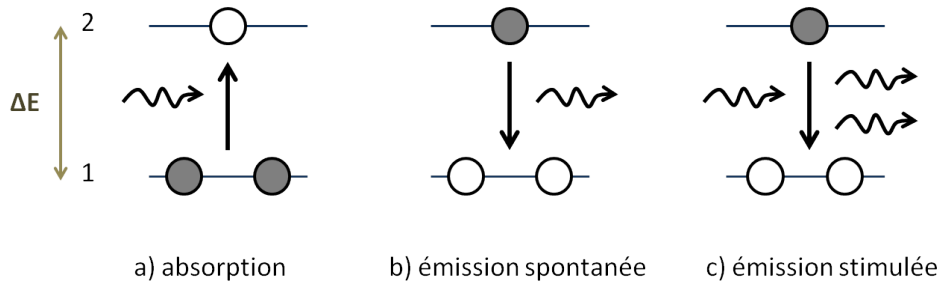


FIGURE 1.3 – Les trois processus d'interaction de la lumière avec la matière.  $\Delta E$  correspond à l'énergie qui sépare le niveau fondamental 1 du premier niveau excité 2. Les flèches ondulées représentent un photon. Après une transition, les « atomes » (au sens large comme on l'entend généralement en physique des lasers, qui peuvent être des ions, des molécules, des paires électrons-trous...) représentés à l'état fondamental en gris viennent augmenter la population d'atomes à l'état excité en blanc. a) L'absorption : un photon est absorbé et un atome passe dans le niveau 2, b) l'émission spontanée : un photon est émis et un atome retourne dans le niveau 1 et c) l'émission stimulée : un photon arrive et un atome dans le niveau 2 retourne dans le niveau 1 en émettant un photon identique au photon incident.

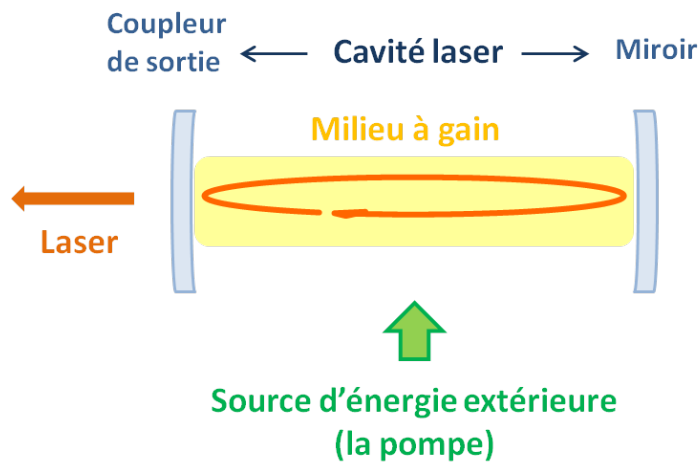


FIGURE 1.4 – Eléments essentiels qui composent un laser : le milieu à gain (gaz, liquide ou solide) où a lieu l'amplification lumineuse, la pompe qui fournit l'énergie nécessaire pour réaliser l'émission stimulée et la cavité composée de miroir qui réalise le retour en phase de la lumière sur elle-même.

de population [Dangoisse et al., 2004]. La cavité joue un rôle important dans le processus laser, car elle entretient l'amplification de l'onde lumineuse en « emprisonnant » cette dernière par des retours en phase sur elle-même, mais elle introduit également des pertes dues à l'absorption ou à la diffusion par les optiques ou encore au miroir de sortie qui est semi-réfléchissant pour qu'une partie de la lumière puisse s'échapper et constituer le laser. Par conséquent, l'émission laser ne démarre vraiment que si les pertes dans la cavité compensent le gain obtenu par l'inversion de population : un seuil d'émission laser existe donc.

Nous allons maintenant voir un certain nombre de propriétés spécifiques aux lasers à base de molécules organiques.

## 1.2 Molécules organiques : diagramme d'énergie et interactions avec la lumière

### 1.2.1 Diagramme d'énergie

Les molécules actives dans les lasers organiques sont composées principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, mais certaines molécules peuvent aussi contenir d'autres atomes comme l'oxygène, l'azote ou le soufre.

De façon générale, deux familles de molécules organiques peuvent se distinguer : d'une part, les molécules saturées et d'autre part, les molécules insaturées. Les premières n'ont que des liaisons simples de type sigma, liaisons covalentes créées par le recouvrement axial de deux orbitales atomiques, et absorbent à des longueurs d'onde en dessous de 160 nm, typiquement soit en terme d'énergie, supérieure à 180 kcal/mol. Cette valeur est supérieure à l'énergie de dissociation de la plupart des liaisons chimiques, il est donc fort probable que ces molécules soient détruites en tant que molécules actives dans les lasers, par conséquent, elles ne sont pas utilisées pour l'effet laser. Les secondes ont une bande d'absorption décalée au-delà de 200 nm [Schäfer, 1973]. Elles sont formées par des liaisons  $\pi$ , liaisons covalentes créées par le recouvrement latéral d'orbitales atomiques de type p, un exemple utilisant l'éthylène est illustré en Fig.1.5.

D'après les postulats de Bohr (1913), l'énergie totale d'une particule (molécule, atome, ion...) est quantifiée. Au repos, les électrons remplissent les niveaux d'énergie de la plus

## 1.2. Molécules organiques : diagramme d'énergie et interactions avec la lumière

basse vers la plus élevée. L'état électronique fondamental  $S_0$  est le niveau d'énergie le plus haut occupé par les électrons. Dans le cas d'une transition résonante, l'absorption d'un photon se traduit par le passage d'un électron d'un niveau occupé plus bas en énergie vers un niveau vacant plus haut en énergie, voir Fig.1.6.

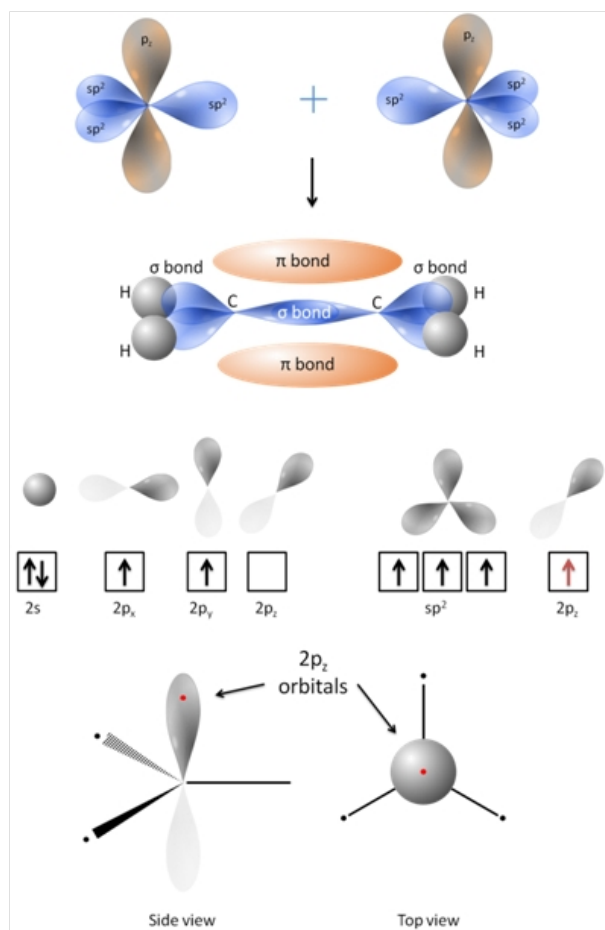


FIGURE 1.5 – Illustration de recouvrement d'orbitales sur une molécule d'éthylène. Une liaison  $\sigma$  correspond au recouvrement axial de deux orbitales atomiques, alors qu'une liaison  $\pi$  correspond à un recouvrement latéral de deux orbitales atomiques, figure issue de [Forget and Chénais, 2013].

Dans une molécule, à chaque niveau d'énergie électronique est associé un grand nombre de niveaux vibrationnels qui eux-même s'accompagnent de niveaux d'énergie rotationnelle, voir Fig.1.7.

Les modes de vibrations dans les molécules sont de  $3N-6$  pour les molécules non li-



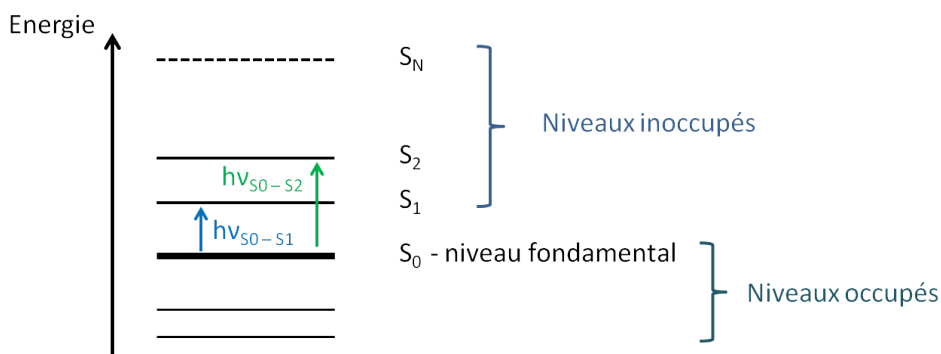


FIGURE 1.6 – Illustration des niveaux d’énergie pour une molécule. L’état fondamental est le niveau d’énergie le plus haut occupé par les électrons, c’est un état singulet noté  $S_0$ . Les transitions optiques se font à partir de cet état vers des états d’énergie plus élevée qui sont nécessairement des états singlets. Le premier est noté  $S_0$  et les suivants  $S_n$  ( $n \geq 1$ ).

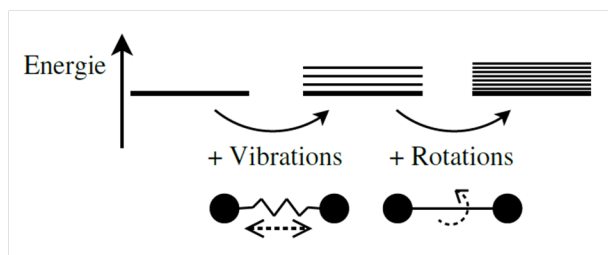


FIGURE 1.7 – Niveaux d’énergie dans une molécule qui se démultiplient en niveaux vibrationnels et rotationnels.

néaires et de  $3N-5$  pour les molécules linéaires où  $N$  est le nombre d’atomes, car chaque liaison qui constitue la molécule apporte ses modes de vibrations aux vibrations totales de la molécule. Les collisions et les interactions électrostatiques produites par l’environnement autour des molécules contribuent elles aussi à l’énergie vibrationnelle totale [Atkins and De Paula, 2008]. Les niveaux d’énergie rotationnelle correspondent quant à eux aux rotations de chaque liaison de la molécule. Le spectre d’absorption des molécules organiques est donc très large (de 10 à 100 nm). En représentation énergétique, le diagramme ressemble à celui présenté en Fig.1.8. Nous pouvons constater que pour chaque niveau électronique sont associés des sous-niveaux d’énergie qui correspondent aux niveaux d’énergie vibrationnelle et rotationnelle. On distingue également deux types d’états électroniques : les états singlets et les états triplets. Ce qui les différencie est la

## 1.2. Molécules organiques : diagramme d'énergie et interactions avec la lumière

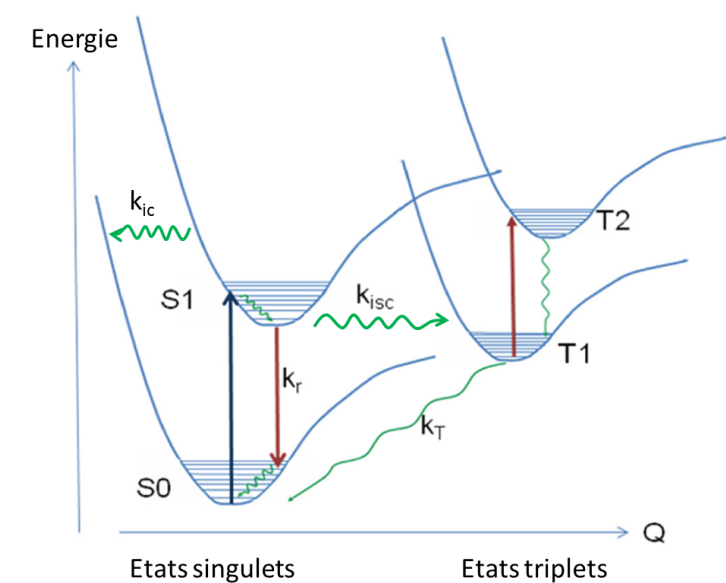


FIGURE 1.8 – Diagramme d'énergie de Perrin-Jablonski pour les molécules organiques où  $Q$  représente les coordonnées nucléaires. Le niveau triplet  $T_1$  peut être rempli par croisement intersystème, caractérisé par une constante de vitesse  $k_{isc}$ . Ce niveau se vide à une constante de vitesse notée  $k_T$ .  $k_r$  et  $k_{ic}$  sont respectivement les constantes de vitesse des transferts radiatifs et de conversion interne depuis  $S_1$ .

multiplicité de spin des deux électrons dans l'état étudié. Les états singulets correspondent à un spin total de 0, alors que les états triplets correspondent à un spin total de 1.

### 1.2.2 Interaction avec la lumière

Dans la suite, nous allons utiliser un diagramme plus schématique tel que celui de la Fig.1.9, appelé diagramme de Perrin-Jablonski pour expliquer les différents processus de transfert entre les niveaux d'énergie dans les molécules de colorant, mais aussi les interactions qui peuvent avoir lieu dans les états excités.

#### L'absorption

Lorsque l'énergie d'un photon incident est égale à celle qui sépare deux niveaux d'énergie de la molécule, ce photon peut être absorbé par la molécule. L'absorption de la lumière

est reliée aux propriétés du milieu par la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 10^{-\epsilon [J] l} \quad (1.1)$$

où  $I$  est l'intensité transmise,  $I_0$  l'intensité incidente,  $\epsilon$  le coefficient d'absorption molaire (en  $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) qui dépend de la longueur d'onde et de la température,  $[J]$  la concentration de l'espèce absorbante (en  $\text{mol.L}^{-1}$ ) et  $l$  la longueur de l'échantillon (en cm). La grandeur directement déduite des mesures est l'absorbance  $A$  définie par :

$$A = \log \frac{I_0}{I} \text{ ou } A = -\log T \quad (1.2)$$

avec  $T$  la transmittance. L'équation de Beer-Lambert devient alors :

$$A = \epsilon [J] l \quad (1.3)$$

L'absorbance croît linéairement avec l'épaisseur et la concentration de l'échantillon, le coefficient d'extinction molaire étant une donnée propre à l'échantillon.

## L'émission spontanée

Un des processus de retour à l'état fondamental est l'émission spontanée. Deux cas peuvent se produire : soit la molécule se désexcite par fluorescence, soit elle se désexcite par phosphorescence.

La fluorescence correspond à la situation où la molécule excitée est dans un état singulet et le retour dans l'état fondamental se fait par émission d'un photon à une longueur d'onde  $\lambda_{\text{émission}}$  appartenant à son spectre d'émission large. Par exemple, le temps de vie de la fluorescence du PM650 dans du n-hexane est de 5.14 ns [López Arbeloa et al., 2004], alors que celui du DCM dans le même solvant est de 2 ns [Bondarev et al., 2004].

La phosphorescence est beaucoup plus rare et correspond à la molécule excitée qui relaxe de l'état triplet  $T_1$  de plus basse énergie pour aller vers l'état fondamental. Bien que cette transition soit en principe interdite de spin, une émission radiative peut parfois être observée soit à très basse température, soit à température ambiante suite à un fort couplage spin-orbite causé par la présence d'un atome lourd (désappariant le spin des deux électrons de valence de la molécule dans l'état excité afin de permettre un croisement

## 1.2. Molécules organiques : diagramme d'énergie et interactions avec la lumière

intersystème).

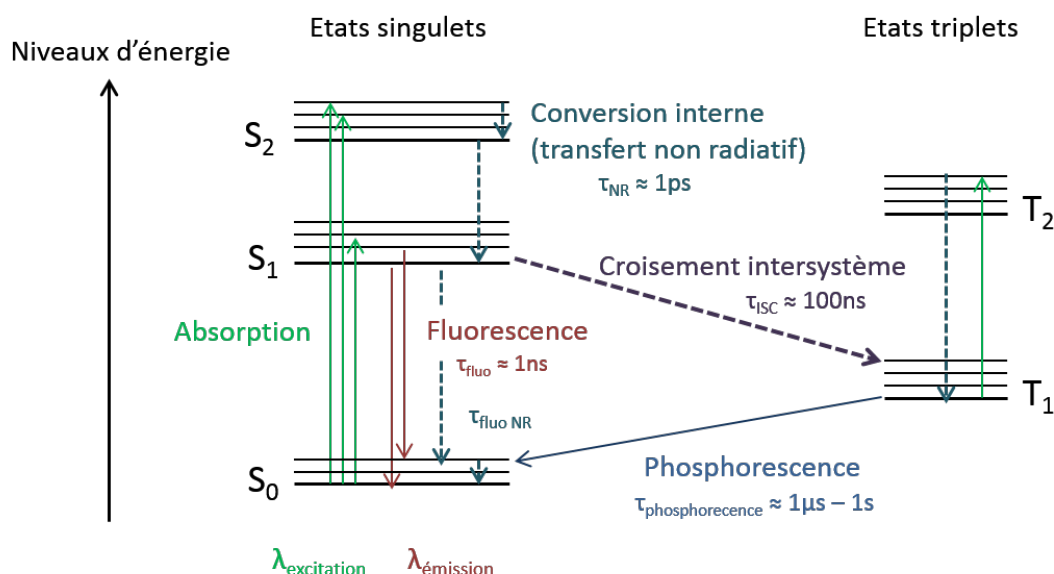


FIGURE 1.9 – Diagramme de Perrin-Jablonski - représentation des niveaux d'énergie d'une molécule et les transitions entre ces niveaux.  $\tau_{fluo}$ ,  $\tau_{phosphorescence}$ ,  $\tau_{ISC}$ ,  $\tau_{fluo NR}$  et  $\tau_{NR}$  sont respectivement les temps typiques de vie de fluorescence, de phosphorescence, de désexcitation singulet-triplet, de désexcitation non radiative de  $S_1$  vers  $S_0$  et de désexcitation singulet-singulet.

### Définition du Stokes shift

Le spectre d'absorption et de fluorescence sont un peu décalés en longueur d'onde : le spectre de fluorescence est plus dans le rouge, car l'émission se fait toujours à partir de l'état vibrationnel le plus bas du premier état électronique excité singulet vers l'état fondamental. L'écart en énergie est plus faible et la longueur d'onde d'émission est donc plus grande. Le décalage entre la position des maxima des bandes d'absorption et de fluorescence relatives à un même état excité est appelé le déplacement de Stokes ou « Stokes shift » (voir Fig.1.10).

Plus le Stokes shift est faible, plus le rendement de conversion entre l'absorption et la fluorescence du colorant (rapport entre l'énergie d'un photon émis sur celle d'un photon absorbé) est proche de 1, mais ceci a le désavantage que les deux spectres se recouvrent

en grande partie, et donc que les photons émis par fluorescence soient réabsorbés dans le matériau. Si c'est l'inverse, alors les pertes par réabsorption sont plus faibles, mais une plus grande fraction de l'énergie d'un photon absorbé est transformée en chaleur. La Fig.1.11 illustre ces deux cas. Lorsque nous cherchons à optimiser le rendement d'un laser, la différence entre l'énergie d'un photon de pompe et l'énergie d'un photon laser, appelée *défaut quantique*, est un paramètre important.

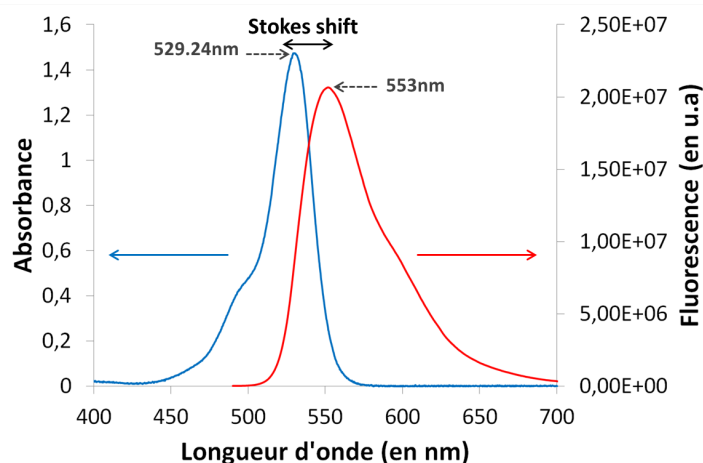


FIGURE 1.10 – Spectres d'absorption et de fluorescence de la Rhodamine 6G dans de l'éthanol, données récupérées du site internet : <http://omlc.org/spectra/PhotochemCAD/html/083.html> (2012).

### Laser à quatre niveaux

En utilisant la Fig.1.8, nous pouvons comprendre facilement que les lasers organiques sont en première approximation des lasers à quatre niveaux. En effet, si nous ne nous intéressons qu'aux deux premiers états singulets montrés sur la Fig.1.12, l'absorption d'un photon porte la molécule de l'état électronique fondamental  $S_0$ , noté (0) dans un état vibrationnel (3) pas forcément le plus bas de l'état excité  $S_1$ , car la transition est verticale d'après le principe de Franck-Condon. Puis, il s'en suit une désexcitation non radiative rapide vers le plus bas état vibrationnel de  $S_1$ , représenté par (2). C'est depuis ce niveau qu'a lieu l'émission stimulée : la molécule émet un photon identique au photon incident (d'énergie moindre) et elle peuple dans l'état vibrationnel haut (1). Elle n'y reste pas longtemps et se désexcite rapidement de façon non radiative vers (0). C'est le

## 1.2. Molécules organiques : diagramme d'énergie et interactions avec la lumière

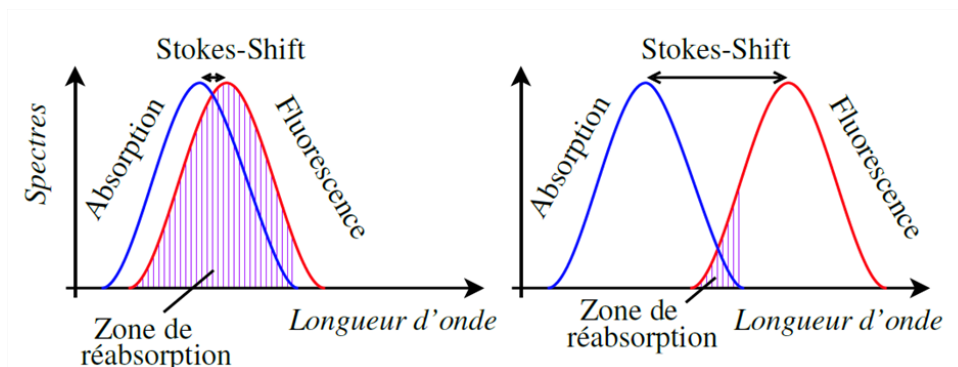


FIGURE 1.11 – Comparaison entre un Stokes shift petit (cas à gauche) et un Stokes shift grand (cas à droite), figures issues de [Goudket, 2004]. Un recouvrement plus important entre le spectre d'absorption et le spectre de fluorescence a lieu pour un Stokes shift petit que celui pour un Stokes shift grand. La réabsorption des photons émis dans le matériau est donc plus importante.

principe de fonctionnement d'un laser à quatre niveaux. Les lasers à néodyme dont le milieu à gain est fait d'ions néodyme dans une matrice cristalline ou dans un matériau amorphe fonctionnent sur ce principe.

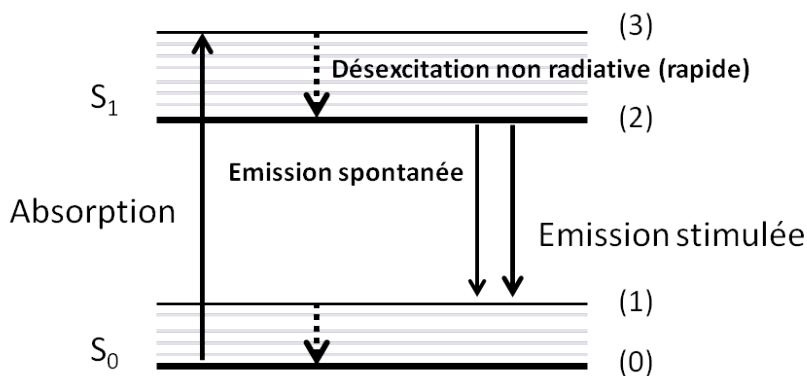


FIGURE 1.12 – Schéma illustrant le modèle à quatre niveaux pour les lasers organiques. Sont représentés les deux premiers états singulets  $S_0$  et  $S_1$ . Les traits foncés représentent les niveaux énergétiques du système à quatre niveaux, tandis que les traits clairs représentent les sous-états vibrationnels qui n'interviennent pas dans le modèle à quatre niveaux.

Voici dans la suite, des phénomènes possibles qui surviennent quand la molécule de

colorant est dans un état excité et qui tendent à diminuer l'efficacité du laser.

## Les transferts d'énergie par résonance de type Förster - FRET

Le transfert d'énergie par résonance de type Förster ou FRET (**F**örster **R**esonance **E**nergy **T**ransfert) est un mécanisme de transfert d'énergie d'une molécule excitée à une autre. C'est une interaction dipôle-dipôle entre le donneur et l'accepteur qui se produit uniquement si le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur se recouvrent en partie et si les moments de liaison dipolaire ne sont pas perpendiculaires. Plus de détails seront donnés sur ce transfert dans le Chapitre 4, §4.2.5. Si l'accepteur est une molécule qui ne participe pas à l'effet laser ou pire est une molécule qui absorbe à la longueur d'onde laser, alors l'efficacité laser sera diminuée. Ce phénomène est appelé *quenching* ou extinction. L'accepteur peut être un « quencher » étranger (une impureté, un défaut) ou une molécule à gain identique, ce point est détaillé dans le paragraphe suivant. Notons que le FRET n'est pas le seul mécanisme de quenching (il est généralement opposé à des transferts de type Dexter impliquant des échanges simultanés d'électrons et de trous), mais c'est le seul mécanisme qui peut opérer « à distance » ( $>10$  nm), c'est-à-dire qui ne nécessite pas un contact entre la molécule et le quencher.

## Le self-quenching ou concentration quenching

Il s'agit d'un type de « quenching » particulier, le plus souvent observé dans les émetteurs organiques qui fait référence à la diminution de la population des états excités (et donc de l'émission lumineuse) avec la concentration de fluorophores. Il s'agit d'un transfert de l'excitation à une molécule voisine identique soit par FRET, soit par transfert de Dexter. Nous pouvons en distinguer plusieurs sortes [Chénais and Forget, 2012] :

- diffusion excitonique qui correspond à une interaction avec un transfert d'énergie entre une molécule excitée et une molécule à l'état fondamental. L'énergie est simplement transférée. La diffusion est souvent une étape préliminaire à un « quenching » avec une espèce excitée ou un quencher étranger.
- interaction entre deux états singulets excités (appelé SSA ou SSQ pour Singlet-Singlet Annihilation ou Quenching). Une molécule dans un premier état excité se désexcite en transférant son énergie à une deuxième molécule dans le premier état excité, celle-ci passe alors dans un état excité supérieur (voir Fig.1.13). La relaxation

## 1.2. Molécules organiques : diagramme d'énergie et interactions avec la lumière

se fera soit vers l'état excité d'où elle venait, soit vers un état triplet.

- interaction entre un état singulet et un état triplet (appelée STA pour Singlet-Triplet Annihilation). C'est quasiment le même phénomène que précédemment, mais l'échange d'énergie se fait depuis une molécule dans un état excité singulet vers une molécule dans un état triplet. Celle-ci absorbe l'énergie et passe dans un état triplet supérieur.
- interaction entre deux états triplets (appelée TTA pour Triplet-Triplet Annihilation). Une molécule dans le premier état triplet se relaxe dans l'état fondamental en transférant son énergie vers une molécule dans le premier état triplet qui passe alors dans un état triplet supérieur (voir Fig.1.14). La désexcitation de cette molécule a lieu vers le premier état singulet ou triplet.

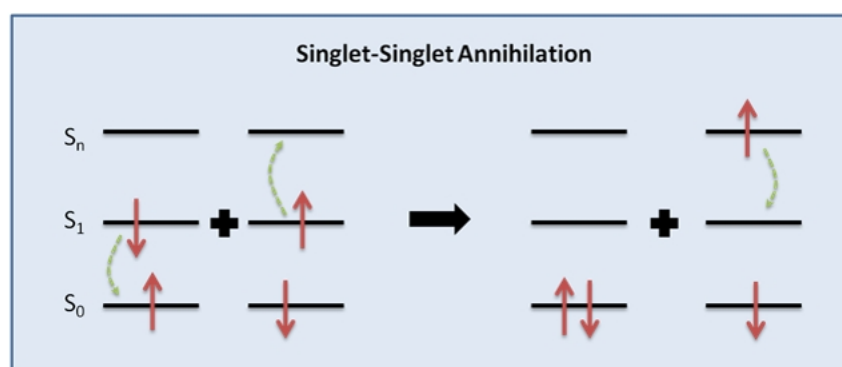


FIGURE 1.13 – Quenching causé par l'interaction entre deux états singulets (SSA ou SSQ), figure issue de [Forget and Chénais, 2013].

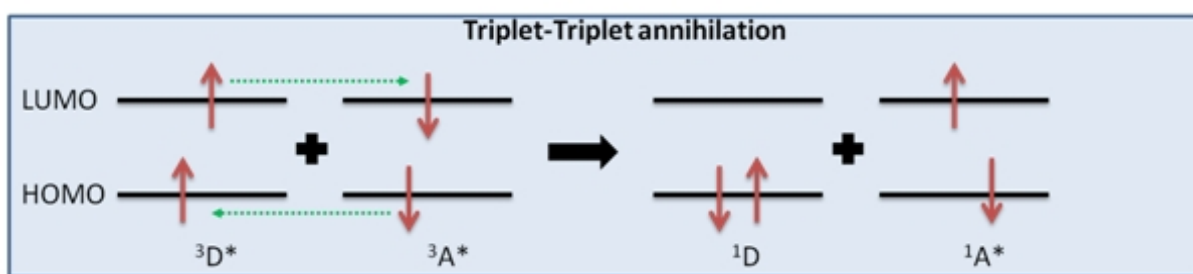


FIGURE 1.14 – Quenching causé par l'interaction entre deux états triplets (TTA), figure issue de [Forget and Chénais, 2013].



## Les états triplets

Une molécule dans un état triplet peut absorber un photon et passer dans un autre état triplet excité  $T_n$  ( $n > 1$ ). Cette excitation est suivie rapidement par une désexcitation non radiative vers le premier état triplet ou vers d'autres états qui peuvent être dissociatifs [Forget and Chénais, 2013]. En raison de leur durée de vie « longue », le premier état triplet participe à la diminution de l'effet laser, car ils représentent des « pièges » énergétiques dans lesquels les molécules peuvent s'accumuler (voir Fig.1.9 pour les durées de vie des différentes transitions). Dans ce cas, deux effets sont à distinguer :

- en conséquence de l'annihilation singulet-triplet (STA), la population de l'état « laser »  $S_1$  diminue.
- la transition optique  $T_1 \rightarrow T_n$  ( $n > 1$ ) est une transition autorisée très intense avec une section efficace d'absorption comparable à celle de la transition  $S_0 \rightarrow S_1$ . Les excitons triplets absorbent donc à la longueur d'onde laser et apportent des pertes supplémentaires.

## 1.3 Lasers organiques liquides et solides : avantages et inconvénients

Au XXème siècle, la quasi-totalité des lasers à base de molécules organiques étaient des lasers où le milieu actif se présentait sous forme liquide (molécules dissoutes dans un solvant). Ces lasers sont peu à peu délaissés de nos jours et il est intéressant de comprendre pourquoi. L'intérêt principal des lasers organiques réside dans le grand nombre de molécules de colorant disponibles qui permet d'avoir une émission laser couvrant tout le spectre visible. Par ailleurs, une molécule donnée peut émettre plusieurs longueurs d'onde à la fois à cause de leur spectres d'émission larges : une accordabilité en longueur d'onde d'émission est donc possible avec uniquement un matériau. Cependant, la photodégradation des molécules organiques reste un problème majeur. Une solution efficace est d'utiliser une circulation continue de fluide qui permet de renouveler constamment les molécules excitées par la pompe : la dégradation est ainsi considérablement ralentie. Cela se fait malheureusement au prix d'un système complexe (pompes, tuyauterie...) encombrant et d'entretien contraignant (la solution doit être remplacée périodiquement, les solvants comme les colorants sont souvent toxiques [Rahn et al., 1997]) [Bretenaker and Treps, 2010].

#### 1.4. Les différentes structures de lasers organiques solides en film mince

Les lasers organiques solides sont simples à utiliser et compacts bien que des solutions comme l'encapsulation existent [Richardson et al., 2007] pour améliorer leur durée de vie. Cette dernière reste, pour de nombreuses applications, un frein à leur commercialisation. Un autre bon point en faveur des lasers organiques solides est leur coût de fabrication faible : le film de colorant organique servant de milieu à gain peut être fabriqué simplement par spin-coating ou par évaporation thermique ; un exemple, la fabrication du milieu à gain d'un VECSOL ne coûte pas plus de quelques euros. Pour ces raisons, les lasers organiques solides ont potentiellement un intérêt pour de nombreuses applications telles que la spectroscopie (en tant que sources accordables dans le visible, mais aussi émettant dans l'UV [Heliotis et al., 2003] et l'IR [Del Carro et al., 2006]) ou la détection de molécules polluantes ou explosives [Rose et al., 2005] [Richardson et al., 2009]. Une condition très contraignante pour les lasers organiques solides est la nécessité de fonctionner en mode impulsionnel (cela implique que le laser de pompe doit être également impulsionnel), tandis que ce n'est pas le cas pour les lasers organiques liquides qui peuvent fonctionner en mode continu. En effet, au cours du processus de pompage, les molécules tendent à s'accumuler peu à peu dans les états triplets, provoquant bientôt des pertes (comme nous l'avons vu ci-dessus, liées à l'absorption triplet-triplet, annihilation singulet-triplet...) supérieures au gain et mettant fin à l'effet laser au bout de quelques dizaines de nanosecondes. Dans les lasers organiques liquides, si le flux est assez rapide, des molécules fraîches peuvent se substituer dans le volume pompé aux molécules passées dans l'état triplet, un fonctionnement continu peut être obtenu [Peterson et al., 1970] : nous pouvons donc trouver des lasers organiques liquides fonctionnant en régime continu, ce qui n'a encore jamais été démontré pour les lasers organiques solides. Une dernière remarque concerne la dissipation de la chaleur dans les lasers organiques solides : elle n'est pas aussi efficace que dans les lasers organiques liquides, car il n'y a pas de phénomène de convection. De ce fait, ils sont potentiellement plus affectés par les problèmes thermiques [Rahn et al., 1997].

## 1.4 Les différentes structures de lasers organiques solides en film mince

Comme mentionné précédemment, un des grands avantages des lasers organiques solides est la simplicité de leur fabrication : ce sont des films de colorants dissous dans une

matrice de polymère. L'épaisseur de ces films est de l'ordre de quelques micromètres. La géométrie qui s'impose naturellement est un guide d'onde bidimensionnel. Il en existe de différentes sortes et nous allons les présenter rapidement.

### 1.4.1 Les guides d'onde

Dans un guide d'onde, l'axe de la cavité et le plan du film sont parallèles : la lumière est guidée par le film organique d'indice de réfraction élevé déposé entre le substrat (verre ou silice) et l'air.

#### Guide d'onde Fabry-Pérot

Dans un guide Fabry-Pérot, la lumière est guidée dans le milieu actif (film mince de colorant) déposé sur un substrat. Le pompage a lieu dans la direction transversale à l'émission laser, Fig.1.15.

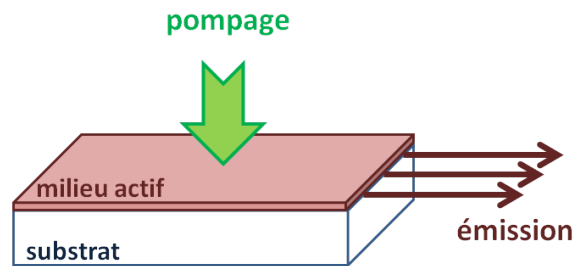


FIGURE 1.15 – Guide Fabry-Pérot. L'émission laser a lieu dans la direction de l'axe du plan du film organique alors que le pompage arrive dans la direction perpendiculaire.

Pour les semiconducteurs inorganiques, il est très facile de cliver les faces et de les rendre optiquement planes. La réflectivité des faces peut atteindre jusqu'à 30 % grâce à un milieu actif d'indice de réfraction élevé. Avec les matériaux organiques, il est difficile d'atteindre cette valeur pour le coefficient de réflexion (quelques pourcents seulement), car l'indice de réfraction du milieu actif est compris entre 1.4 et 1.8. De plus, le matériau organique ne formant pas un monocristal, il est difficile techniquement de réaliser des faces de bonne qualité optique.

Cependant, l'équipe de Kozlov a réussi en utilisant un guide Fabry-Pérot dont le milieu

#### 1.4. Les différentes structures de lasers organiques solides en film mince

à gain est un film de  $Alq_3$  : DCM ( $n=1.7$ ) à obtenir un seuil d'émission laser faible (autour de  $1\mu J/cm^2$ ) et 70 % en efficacité (slope efficiency) [Kozlov et al., 1997].

### Distributed Feedback resonator (DFB)

Une autre structure permettant de solutionner le problème des faces est le DFB pour Distributed FeedBack resonator. Le schéma est présenté dans la Fig.1.16. La structure du film de polymère est modulée par de petites vaguelettes de période  $\Lambda$ . La modulation d'indice effectif de réfraction est à l'origine des allers retours de la lumière dans la structure. Ainsi, pour avoir une certaine longueur d'onde d'émission  $\lambda_{Bragg}$ , le pas  $\Lambda$  de la structure doit vérifier :

$$m\lambda_{Bragg} = 2n_{eff}\Lambda \quad (1.4)$$

où  $m$  est un nombre entier correspondant à l'ordre de diffraction,  $\lambda_{Bragg}$  est la longueur d'onde à laquelle l'émission laser a lieu et  $n_{eff}$  est l'indice effectif du milieu.

Pour un réseau d'ordre 1 ( $m=1$ ), l'émission est confinée dans la structure, et la sortie du laser se fait à travers le réseau dans le plan de la couche. Cela nous ramène alors au problème des faces imparfaites. De plus, pour obtenir une longueur d'onde de Bragg compatible avec les molécules organiques utilisées, c'est-à-dire dans le visible, il faut pour  $m=1$ , des pas de réseaux faibles (moins de 300 nm), et donc plus difficiles à fabriquer.

En pratique, c'est l'ordre 2 ( $m=2$ ) que l'on privilégie car dans ce cas, une onde circule dans la structure mais en plus, cette onde est diffractée dans la direction perpendiculaire à la structure comme il est indiqué dans la Fig.1.17. En effet, nous pouvons écrire que le déphasage  $\Delta\phi$  entre deux ondes diffractées successives 1 et 2 est :

$$\Delta\phi = 2\frac{\pi}{\lambda_0}\delta \quad (1.5)$$

avec

$$\lambda_0 = \frac{\lambda_{Bragg}}{n_{eff}} \quad (1.6)$$

et  $\delta$  la différence de marche. Si

$$\delta = \Lambda = \frac{\lambda_{Bragg}}{n_{eff}} \quad (1.7)$$

alors

$$\Delta\phi = 2\pi \quad (1.8)$$

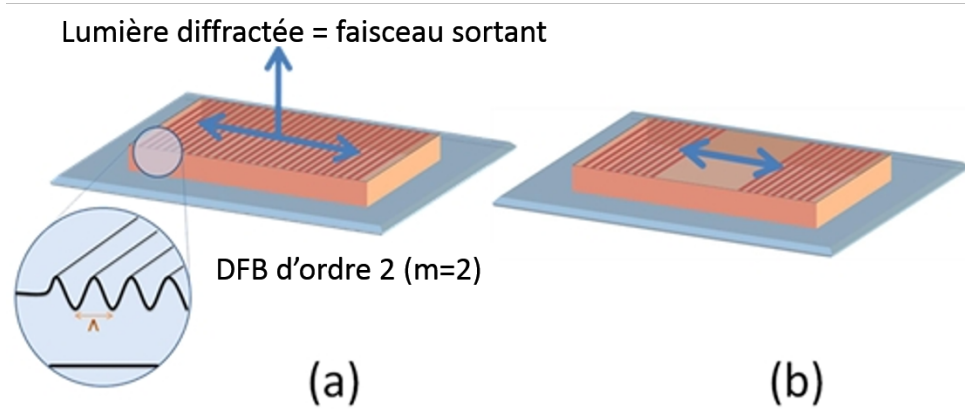


FIGURE 1.16 – Schéma d'un DFB pour Distributed Feedback Resonator, figure issue de [Forget and Chénais, 2013]. En a) Laser DFB gravé directement dans un film de polymère et en b) avec une absence de modulation au centre de la structure, dans ce cas on parle de DBR pour Distributed Bragg Reflector (voir §1.4.1).

Les interférences entre les ondes diffractées sont donc constructives. Cette structure à l'ordre 2 présente aussi l'avantage d'être plus simple à fabriquer, car le pas est plus grand qu'à l'ordre 1. Les structures pensées avec des ordres de diffraction supérieurs à 2 ne sont pas très intéressantes, car l'émission ne se fait plus uniquement dans la direction perpendiculaire à la structure, mais sur plusieurs « ordres » à des angles différents. Il est possible

#### 1.4. Les différentes structures de lasers organiques solides en film mince

d'accorder en longueur d'onde en jouant sur l'indice effectif, par exemple en plaçant un matériau d'épaisseur variable au dessus de la structure ou bien d'étirer mécaniquement le film pour changer le pas du réseau [Schneider et al., 2003] [Wenger et al., 2010].

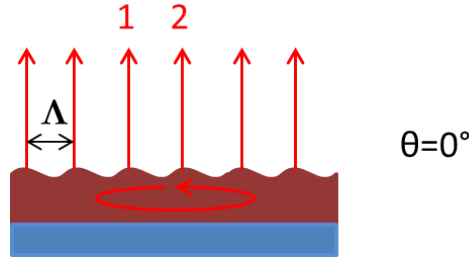


FIGURE 1.17 – Emission laser dans un DFB d'ordre 2.

#### Distributed Bragg Reflector (DBR)

La difficulté que l'on peut rencontrer avec un DFB est une diffusion incohérente de la lumière à travers la structure due aux irrégularités de la surface structurée et par conséquent, une augmentation des pertes et du seuil d'émission laser peut être observée. Une solution à ce problème serait d'utiliser à la place un DBR (pour **D**istributed **B**ragg **R**eflector), voir Fig.1.16.b. Au lieu que la structure soit un réseau entier, il n'y a pas de motifs imprimés sur le milieu à gain placé entre deux zones modulées qui agissent comme un miroir de Bragg, la longueur d'onde sortant de la structure étant celle sélectionnée par le miroir de Bragg. Puisque le milieu à gain n'est pas modulé, les pertes par diffusion sont diminuées.

### 1.4.2 Les microcavités

#### Organic Vertical Cavity Surface Emitting Lasers (OVCSELs)

La structure d'un OVCSEL (**O**rganic **V**ertical **C**avity **S**urface **E**mitting **L**aser) est représentée en Fig.1.18.a. Le milieu à gain est compris entre un miroir de sortie (top mirror) et un miroir d'entrée DBR. Elle est inspirée des VCSELs (**V**ertical **C**avity **S**urface **E**mitting **L**aser) dont le milieu à gain est un matériau semiconducteur inorganique.

Les OVCSELs sont caractérisés par une émission normale à la surface, l'épaisseur du milieu à gain est faible (quelques microns) pour permettre une émission monomode.

### Microrings et microdisks

Les microrings et microdisks sont d'autres structures de microcavités en film mince de colorant.

Les microrings, illustrés en Fig.1.18.b, sont faits d'un guide en film mince de colorant autour d'une fibre optique cylindrique recouverte d'une couche de polymère bas indice. La lumière est confinée dans le matériau organique par réflexion totale sur l'interface polymère-matériau organique. Le pompage peut être transverse ou longitudinal.

Les microdisks, schématisés en Fig.1.18.c, sont réalisés par photolithographie. De même, la lumière est confinée par des réflexions totales.

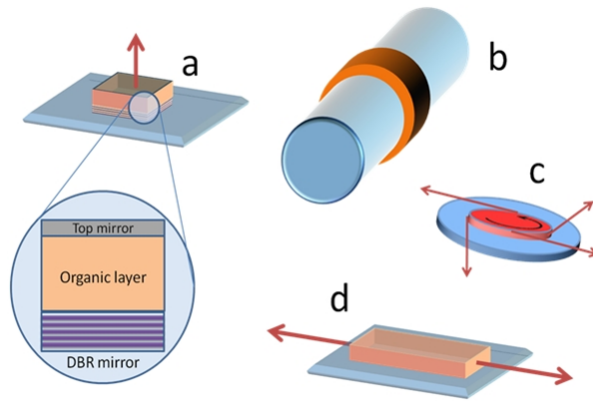


FIGURE 1.18 – Différents types de microcavités. En a) microcavité Fabry-Pérot verticale ou OVCSEL, b) cavité « microring », c) cavité « microdisk » et d) guide d'onde Fabry-Pérot plan.

### 1.4.3 Le Vertical External-Cavity Surface-emitting Organic Laser (VECSOL)

Les structures présentées ci-dessus ne permettent pas d'avoir des faisceaux de bonne qualité : ils peuvent être asymétriques et/ou divergents, ce qui constitue une certaine limite à leur applications potentielles. A l'inverse, il existe des résonateurs lasers ouverts,

#### 1.4. Les différentes structures de lasers organiques solides en film mince

utilisant comme milieu actif non plus des couches minces, mais des blocs de polymère de taille centimétrique, dopés par des colorants et fabriqués par des techniques longues et complexes (sol-gel par exemple suivi d'un polissage optique). Ces cavités, très proches de celles utilisées pour les lasers cristallins tels que le Nd :YAG, fournissent des faisceaux circulaires et limités par diffraction, mais aux dépens d'une géométrie compacte et de processus de fabrication simples et peu coûteux. La mise au point de nouveaux lasers combinant les avantages des films minces et ceux des résonateurs ouverts est alors devenue un sujet de recherche attrayant. Des travaux tels que ceux effectués par Schülzgen et al. [Schülzgen et al., 1998] et Zavelani-Rossi et al. [Zavelani-Rossi et al., 2003] sur des lasers à film mince et à cavité externe ont donné des résultats encourageants. Cependant, la longueur de la cavité reste faible (quelques microns) et ne permet pas d'y insérer des éléments pour contrôler l'émission comme des cristaux non linéaires ou bien des polariseurs et l'efficacité de conversion demeure faible [Forget and Chénais, 2013].

Le VECSOL apporte une solution à ce problème [Rabbani-Haghighi et al., 2010]. Sa structure, simple et facile à aligner, s'inspire de celle du VECSEL inorganique et est illustrée en Fig. 1.19. Les différences se situent au niveau du milieu à gain formé par un film de colorant dopé dans un polymère optique classique (le PMMA présenté en Annexe B) déposé par spin-coating sur un miroir diélectrique plan, et du miroir de sortie concave qui n'est pas solidaire du reste. Le processus de fabrication des échantillons est expliqué en Annexe A.



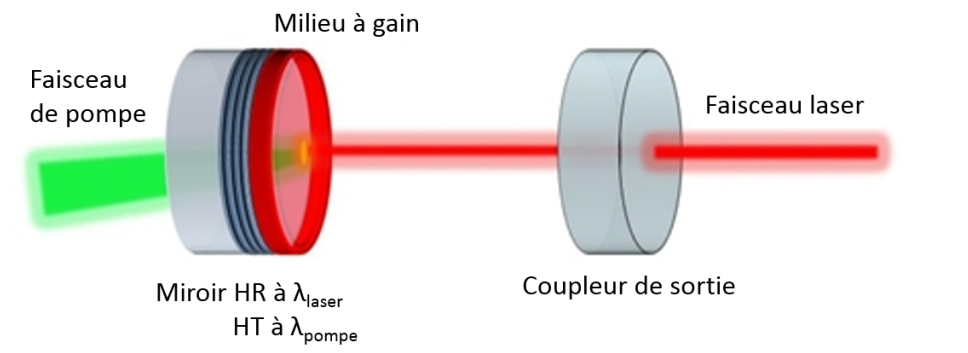


FIGURE 1.19 – Vertical external cavity surface-emitting organic laser, VECSOL. Le miroir de gauche est transparent pour la longueur d'onde du laser de pompe et hautement réfléchissant pour la longueur d'onde d'émission du laser. Le coefficient de réflexion et le rayon de courbure du coupleur de sortie sont choisis de sorte à optimiser l'énergie de sortie.

# Chapitre 2

## Les VECSOLs

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté les différentes structures de lasers organiques solides et parmi elles, le VECSOL mis au point dans l'équipe en 2010. La plupart des caractérisations de ce laser avaient déjà été faites lors de la thèse précédente par Hadi Rabbani-Haghighi [[Rabbani-Haghighi, 2011](#)], mais son potentiel n'était pas encore complètement exploité au moment du démarrage de la présente thèse. Dans ce chapitre, je commencerai par faire un petit tour d'horizon de ce qui été réalisé en termes de caractérisation et de performance laser lors de la thèse précédente. Puis, je présenterai les étapes qui nous ont permis d'aboutir à une version optimisée du VECSOL et à ses déclinaisons.

### 2.1 Résultats de l'équipe déjà existants

#### 2.1.1 Conditions expérimentales

La rhodamine 640 (Rh640) a été utilisée comme molécule active. En effet, les molécules de rhodamine ont un rendement quantique de fluorescence et une efficacité de conversion élevés [[Drexhage, 1990](#)]. Elles ont également le mérite d'être bien connues et largement utilisées dans les lasers à colorant liquides. Des données spectroscopiques de cette molécule sont résumées en Annexe B. La concentration en masse de la Rh640 dans le PMMA est de 1 %, suffisante pour absorber une bonne partie (80 %) de la pompe à 532 nm, et pas trop importante pour limiter le phénomène de quenching. La cavité laser est formée d'un miroir diélectrique plan ( $R > 99.5\%$  entre 600 et 660 nm) sur lequel le film mince de

colorant ( $17\ \mu\text{m}$  d'épaisseur) est déposé à la tournette et d'un coupleur de sortie qui n'est autre qu'un miroir concave de  $200\ \text{mm}$  de rayon de courbure et de  $98\ \%$  de réflectivité entre  $600$  et  $680\ \text{nm}$ . Le taux de répétition du laser de pompe est de  $10\ \text{Hz}$  et deux lasers de pompe de durée d'impulsions de  $7\ \text{ns}$  et de  $0.5\ \text{ns}$  ont été utilisés.

### 2.1.2 Emission laser limitée par diffraction ( $M^2=1$ )

Un avantage unique du VEC SOL, qui le différencie fondamentalement des structures classiques de type DFB ou microcavité, est l'existence d'une cavité optique parfaitement contrôlable (longueur de la cavité et choix des rayons de courbure). Cela permet d'avoir un mode laser imposé par cette géométrie et parfaitement défini.

La qualité du faisceau a été mesurée par l'intermédiaire du coefficient  $M^2$  qui est une mesure du rapport entre la divergence du faisceau laser en champ lointain et la divergence d'un faisceau limité par la diffraction qui aurait la même taille au waist (rayon minimale du faisceau laser gaussien). La mesure a été faite pour les deux lasers de pompe. Le faisceau laser est limité par diffraction :  $M^2=1$ , Fig.2.1. Dans l'encadré de la Fig.2.1.a, une image du mode  $TEM_{00}$  observé quand la cavité est parfaitement alignée et en b., deux autres images du faisceau mais dans le cas d'une cavité légèrement désalignée : le faisceau n'est plus  $TEM_{00}$ .

### 2.1.3 Efficacité de conversion

Lors de la thèse d'Hadi Rabbani, une efficacité de conversion<sup>1</sup> de  $43\ \%$  a été obtenue, ce qui représente une « slope efficiency » ou efficacité différentielle<sup>2</sup> de  $52\ \%$ . Ces efficacités ont été obtenues avec le laser de pompe d'une durée d'impulsion de  $7\ \text{ns}$ , voir Fig.2.2. Cette efficacité s'explique par le très bon recouvrement spatial entre le mode laser défini par la cavité et le spot de pompe, caractéristique du pompage longitudinal (l'axe de la cavité et la direction de pompage sont colinéaires) autorisée par notre géométrie (au contraire du pompage transverse des DFB par exemple).

Avec le laser de pompe de plus courte durée d'impulsion ( $0.5\ \text{ns}$ ), l'efficacité de conversion est seulement de  $6.3\ \%$ . Une simulation a été réalisée, et a permis d'expliquer ces

---

1. Elle est définie comme le rapport de l'énergie de sortie du laser et de l'énergie de pompe absorbée.

2. Elle correspond à la pente de la courbe représentant la puissance du laser en sortie en fonction de celle en entrée.

## 2.1. Résultats de l'équipe déjà existants

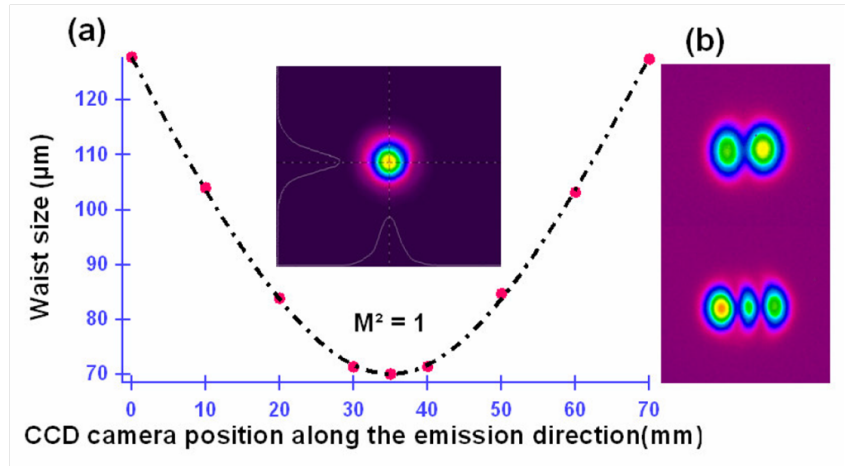


FIGURE 2.1 – a) Evolution spatiale du profil du faisceau laser dans la direction de l'émission : en trait pointillé, ajustement des données expérimentales (points rouges) avec  $M^2$  ; l'image représente le profil du faisceau  $TEM_{00}$ . b) Profils du faisceau laser en désalignant légèrement la cavité : mode  $TEM_{10}$  (image du dessus) et mode  $TEM_{20}$  (image du dessous), d'après [Rabbani-Haghighi et al., 2010].

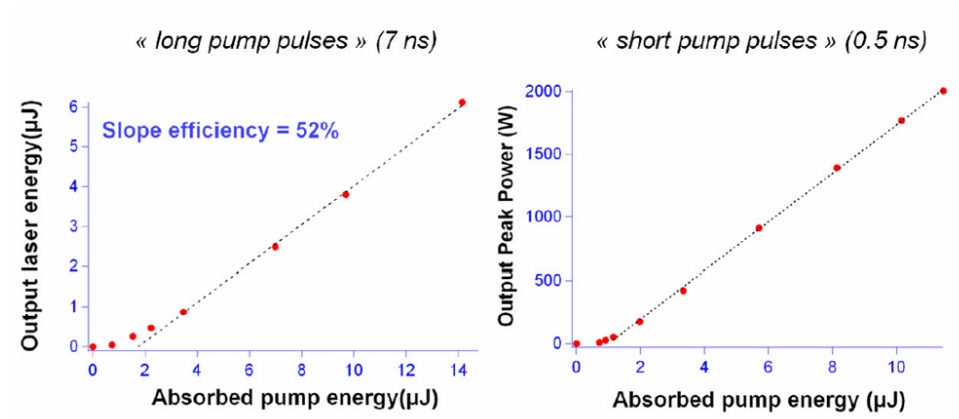


FIGURE 2.2 – Energie de sortie du laser en fonction de l'énergie de pompe absorbée : à gauche, pour une durée de pompe de 7 ns et à droite, pour une durée de pompe de 0.5 ns. Points rouges : données expérimentales ; trait pointillé : ajustement linéaire, figure issue de [Rabbani-Haghighi et al., 2010].

résultats : pour l'impulsion longue, le régime stationnaire a pu être atteint avant que l'impulsion ne s'arrête, alors que pour l'impulsion courte, l'inversion de population maximale est atteinte après la fin de l'impulsion de pompe [Rabbani-Haghighi et al., 2011]. Cet effet

est également important lorsque l'on s'intéresse à la longueur de la cavité laser : pour une durée d'impulsion pompe donnée, l'efficacité du laser diminue lorsque la longueur de la cavité augmente. En effet, dans notre géométrie, un photon passe une grande part de son temps dans l'air et seulement une petite part dans le milieu à gain. Si  $l$  est la longueur de la cavité, alors le temps  $t$  qu'il doit mettre pour faire un aller-retour est :

$$t = \frac{2l}{c} \quad (2.1)$$

avec  $c$  la vitesse de la lumière. Nous pouvons comprendre que si par exemple la durée de l'impulsion est de 0.5 ns, alors avec une cavité qui fait 1 cm de long, le nombre d'aller-retour possible pendant cet intervalle de temps est de 7. Par conséquent, si la cavité est deux fois plus grande, alors le nombre d'aller-retour possible pour le photon sera divisé par deux et l'efficacité sera donc plus faible pour une cavité plus longue. Il en est de même pour la durée d'impulsion : si la longueur de la cavité est fixée, alors l'efficacité laser sera plus grande pour une durée d'impulsion de pompe plus longue. Ces considérations sont cruciales lorsque nous nous intéresserons à l'optimisation du VECSOL : l'idéal serait d'avoir une cavité très courte (ce qui n'est pas toujours souhaitable, par exemple quand nous voudrions insérer des éléments dans la cavité) et/ou des impulsions de pompe relativement longues.

### 2.1.4 Spectre d'émission et accordabilité en longueur d'onde sur 40 nm environ

Un des avantages essentiels des lasers organiques est leur accordabilité dans le visible. Il a donc été logique de s'intéresser de près au spectre laser émis.

Deux spectres d'émission laser sont donnés en Fig.2.3 : en grand, celui pour une épaisseur de film de 17  $\mu\text{m}$  et dans l'encadré, celui pour une épaisseur plus faible, 2.35  $\mu\text{m}$ . Le film agit comme un étalon Fabry-Pérot : pour le premier cas, l'épaisseur du film est assez grande pour que l'on puisse observer plusieurs pics de fréquence, tandis que pour le deuxième cas, le film est beaucoup moins épais, nous n'observons alors qu'un seul pic de fréquence dans la courbe de gain. Il est possible, en déplaçant ce pic, de faire une sélection en longueur d'onde [Rabbani-Haghighi et al., 2010].

La Fig.2.4 montre qu'il est tout à fait possible de réaliser une sélection en longueur

## 2.1. Résultats de l'équipe déjà existants

d'onde en se déplaçant sur l'échantillon. En effet, comme il est illustré dans l'encadré de la même figure, l'épaisseur du film n'est pas constante due au spin-coating : il y a plus de matière sur les bords. Par conséquent, en utilisant le film de  $2.35\ \mu\text{m}$  (il n'y a qu'un seul pic transmis) et suivant la position illuminée sur le film, la longueur d'onde d'émission change. Dans ces conditions, une sélection est possible sur 40 nm (de 615 nm à 655 nm) [Rabbani-Haghighi et al., 2011].

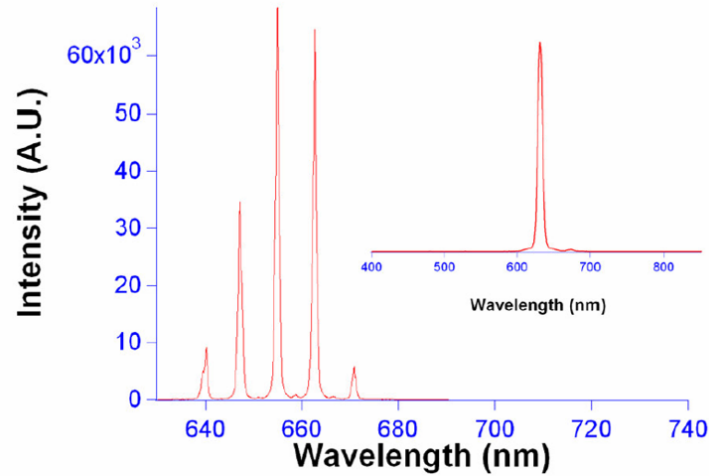


FIGURE 2.3 – Spectre d'émission du milieu à gain de  $17\ \mu\text{m}$  en Rh640 dans du PMMA. Inséré en encadré : spectre d'émission du milieu à gain en Rh640 dans du PMMA, mais avec un film moins épais,  $2.35\ \mu\text{m}$  d'épaisseur, figure issue de [Rabbani-Haghighi et al., 2010].

### 2.1.5 Dégradation et « laser power scaling »

La question de la dégradation ne peut être reléguée au second plan lorsque l'on travaille sur des lasers organiques. Elle a donc fait l'objet d'une étude.

Une dégradation, à densité d'énergie de pompe constante, pour chaque durée d'impulsion a été enregistrée, voir Fig.2.5. Les résultats montrent que la dégradation avec une durée d'impulsion de 0.5 ns est plus rapide que celle à 7 ns : l'intensité initiale est réduite de moitié après 5000 impulsions pour le premier cas, et après 140 000 impulsions pour le second cas. En effet, la densité de puissance crête est bien plus importante (d'un facteur 15 environ) pour le laser à impulsions courtes. La dégradation apparaît donc en première approximation comme étant gouvernée par la valeur de la densité de puissance

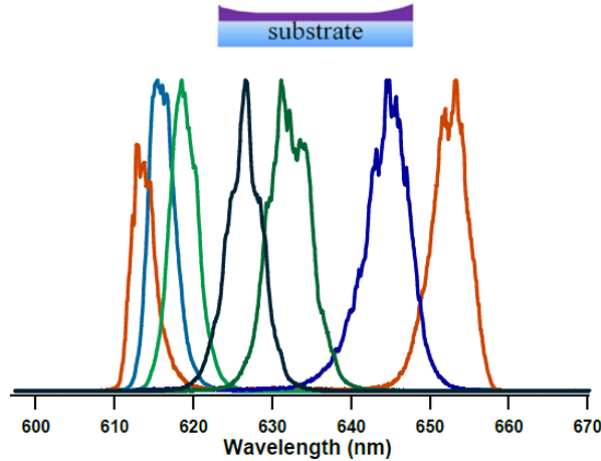


FIGURE 2.4 – Accordabilité en longueur d’onde sur 40 nm environ (de 615 nm à 655 nm) pour un film de  $2.35\ \mu\text{m}$  d’épaisseur en se déplaçant sur le film. En encadré, schématisation de la surface du film de colorant : l’épaisseur du film est quasiment constante au centre, puis elle augmente au fur et à mesure que l’on s’approche des bords du substrat, figure issue de [Rabbani-Haghighi et al., 2011].

crête, une analyse cohérente avec une explication basée uniquement sur des phénomènes photochimiques est proposée dans le Chapitre 3. C’est une remarque intéressante et souvent floue dans la littérature : selon les domaines temporels étudiés, il est pertinent quand nous exposons les performances des lasers de parler en énergie ou en puissance crête. De façon simplifiée, nous pouvons dire que dès lors qu’une molécule subit plusieurs cycles d’absorption/émission pendant une impulsion de pompe, il est naturel de parler de puissance crête, tandis que lorsque l’impulsion de pompe est ultra brève devant le temps de fluorescence, une discussion en termes d’énergie par impulsion s’impose.

Un des avantages bien connu des structures de type VECSEL ou « thin disk » pour les lasers cristallins est la possibilité d’augmenter leur puissance en pompant tout simplement sur une surface plus grande, tout en gardant une densité de puissance de pompe constante. Ce power scaling existe aussi pour le VECSEL : pour une même densité de puissance (et donc sans dégrader plus vite le matériau organique), il est possible d’utiliser des énergies de pompe plus importantes sur des surfaces plus grandes. Et afin de garder un recouvrement entre le mode laser et le mode de pompe optimal, ce changement de taille du spot de pompe est accompagné d’un changement de rayon de courbure du coupleur de sortie.

Deux coupleurs de sortie de 98 % de réflectivité, mais de rayon de courbure de 50 mm

## 2.1. Résultats de l'équipe déjà existants

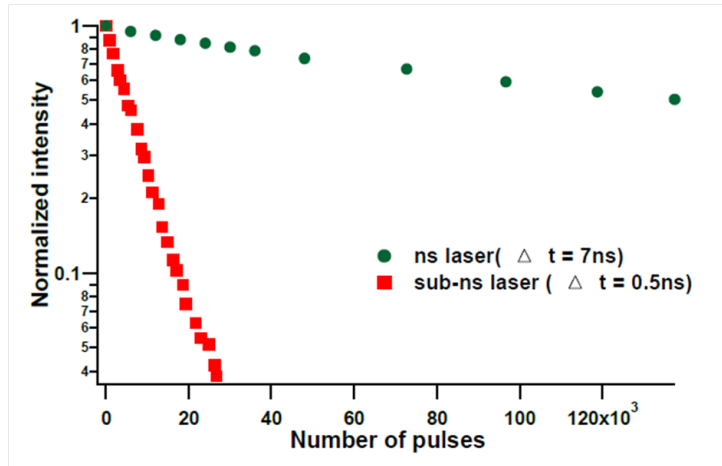


FIGURE 2.5 – Intensité VESCSOL normalisée pour les deux durées d'impulsions étudiées : 7 ns et 0.5 ns et à une densité de puissance de  $15 \text{ mJ.cm}^{-2}$ , figure issue de [Rabbani-Haghighi et al., 2011].

et de 200 mm ont été utilisés. Les deux courbes de dégradation sont présentées en Fig.2.6. Les résultats montrent bien que la durée de dégradation est identique dans les deux cas, tandis que l'énergie laser est multipliée par deux pour une énergie de pompe doublée.

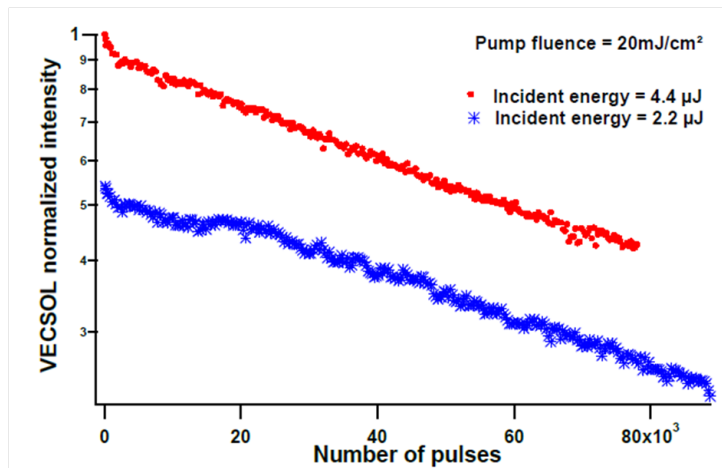


FIGURE 2.6 – Power scaling pour deux énergies de pompe :  $4.4 \mu\text{J}$  et  $2.2 \mu\text{J}$ , figure issue de [Rabbani-Haghighi et al., 2011].



### 2.1.6 Accordabilité dans l'UV

La dernière caractéristique cruciale du VECSOL est sa cavité ouverte potentiellement longue (centimétrique), et donc susceptible d'accueillir plusieurs éléments intracavités. A titre d'exemple, nous pouvons réaliser une source accordable dans l'UV en doublant la fréquence d'un VECSOL visible. Pour que le doublement soit efficace avec les faibles énergies en jeu, il est important de le faire dans la cavité elle-même pour bénéficier d'une puissance crête aussi élevée que possible. Des travaux ont été réalisés avec un VECSOL utilisant la Rh640 [Forget et al., 2011]. Le film mince de  $21.7 \mu\text{m}$  d'épaisseur est déposé sur un miroir diélectrique plan ( $R=98.5 \%$  entre 600 nm et 650 nm). Le coupleur de sortie est un miroir concave ( $R=150 \text{ mm}$ ), il réfléchit fortement dans le rouge (600-650 nm) et dans l'UV (330-330 nm). La cavité fait 10 mm de long. Un cristal BBO est inséré dans la cavité pour le doublement en fréquence, et la séparation des faisceaux lasers rouge et UV se fait à l'aide d'une lame dichroïque inclinée à un angle égale à l'angle de Brewster pour éviter les réflexions partielles du faisceau rouge, mais également pour que les faisceaux UV n'atteignent le milieu à gain et ne contribuent à une dégradation plus rapide. Le schéma du montage est présenté en Fig.2.7.

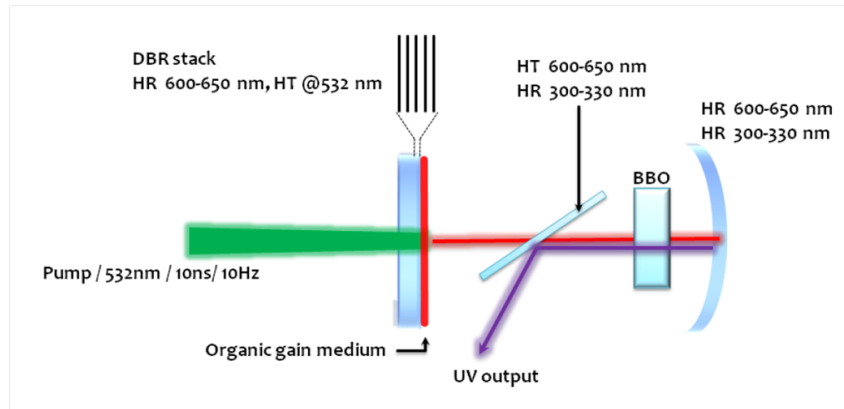


FIGURE 2.7 – VECSOL utilisé pour accorder la longueur d'onde dans l'UV : un cristal BBO est introduit dans la cavité pour le doublement en fréquence et une lame dichroïque est insérée pour séparer les deux faisceaux lasers, figure issue de [Forget et al., 2011].

La Fig.2.8 montre les spectres d'émission du laser rouge (figure du dessus) et celui du laser UV (figure du dessous) pour lequel il est possible de sélectionner la longueur d'onde d'émission en inclinant le cristal BBO : le pic d'émission est unique dans l'UV, chaque

## 2.2. Optimisation du VEC SOL

pic représente le pic d'émission décalé à cause de l'angle d'inclinaison du cristal.

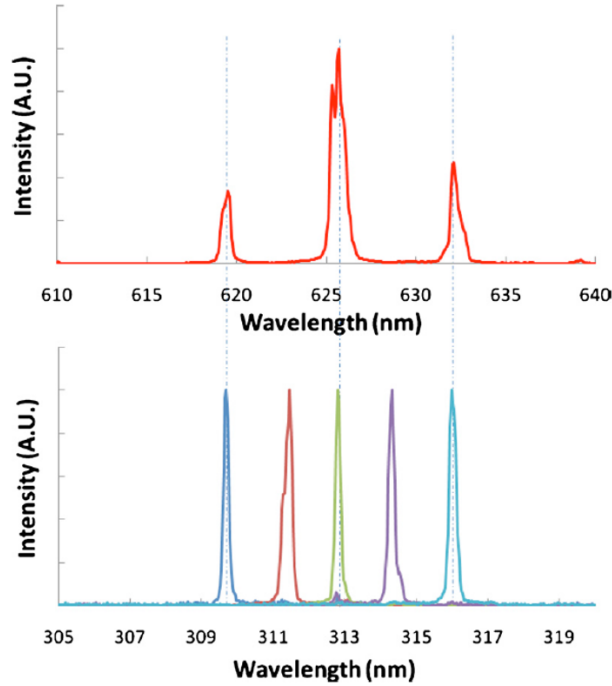


FIGURE 2.8 – Figure du dessus : spectre d'émission du laser rouge. Figure du dessous : différents spectres d'émission du laser UV obtenus en inclinant le cristal BBO, figure issue de [Forget et al., 2011].

## 2.2 Optimisation du VEC SOL

La suite relate les expériences d'optimisation qui ont été menées au début de ma thèse. Notre but a été d'étudier la dépendance des performances du VEC SOL avec le coupleur de sortie, la longueur de la cavité, la longueur de l'impulsion de pompe de manière à chercher les performances optimales en termes de seuil et d'efficacité afin de réaliser un dispositif final performant.

### 2.2.1 Optimisation du coupleur de sortie

Une première expérience consiste à chercher pour quel coupleur de sortie, l'efficacité de conversion est la plus grande. Avec les coupleurs de sortie dont nous disposons, nous avons mesuré pour une énergie de pompe absorbée fixe de  $5 \mu\text{J}$ , l'énergie en sortie du laser. La molécule organique utilisée est la Rh640, sa concentration dans le PMMA est de 1 % en masse. Ces mesures ont été réalisées avec le laser de pompe Teem Photonics, un laser Nd :YAG Q-switched émettant à 1064 nm à une durée d'impulsion de 0.5 ns. Cependant, la longueur d'onde a été doublée en fréquence, car les molécules organiques n'absorbent pas dans l'IR. La longueur d'onde d'excitation est par conséquent de 532 nm. Le laser fonctionne à un taux de répétition de 10 Hz.

Voici en Fig. 2.9, l'efficacité de conversion en fonction du coupleur de sortie. Nous constatons que les coupleurs de coefficient de réflexion de 94 % et 95 % donnent les meilleures efficacités.

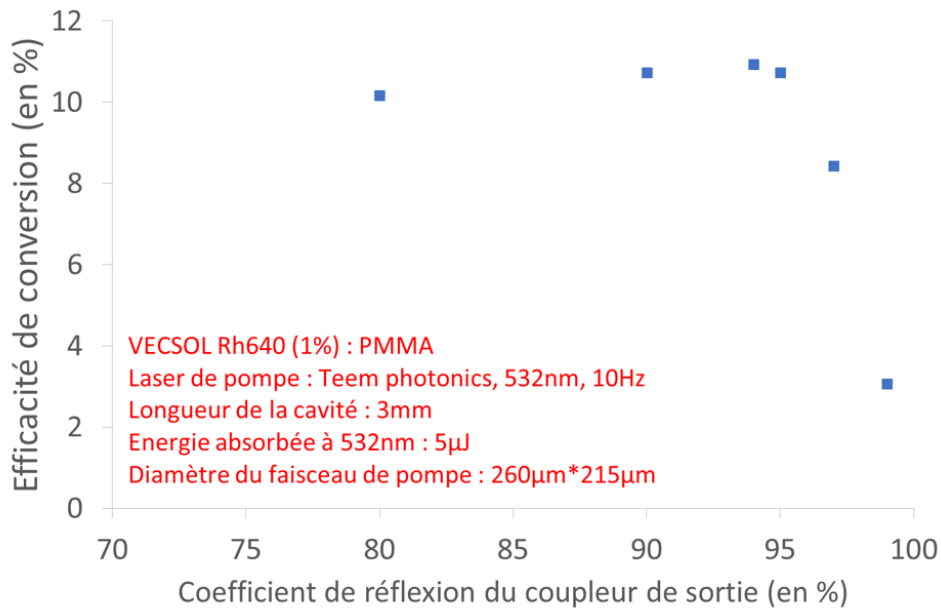


FIGURE 2.9 – Efficacité de conversion en fonction du coupleur de sortie pour le VEC SOL Rh640 à 1 % en masse dans le PMMA. Mesures réalisées avec le Teem Photonics, à 532 nm, 10 Hz et à une énergie absorbée de  $5\mu\text{J}$ .

Comme nous l'avons vu précédemment, une des caractéristiques importantes des VEC-

## 2.2. Optimisation du VEC SOL

SOLs est la possibilité de réaliser une cavité ouverte potentiellement longue. Néanmoins, l'efficacité du laser décroît quand la longueur de la cavité augmente ou si cette dernière est fixée, lorsque la durée des impulsions de pompe diminue (voir §2.1.3). Il est donc nécessaire de quantifier précisément cette relation efficacité/longueur de cavité pour chaque laser de pompe utilisé. Nous avons pu mesurer une émission laser pour une cavité allant jusqu'à 1.5 cm avec les coupleurs de 95 %, 97 % et 99 %, et en utilisant la Rh640 comme molécule. Pour une longueur de 1 cm, seule une faible émission laser est encore observable avec les deux premiers coupleurs, voir Fig.2.10.

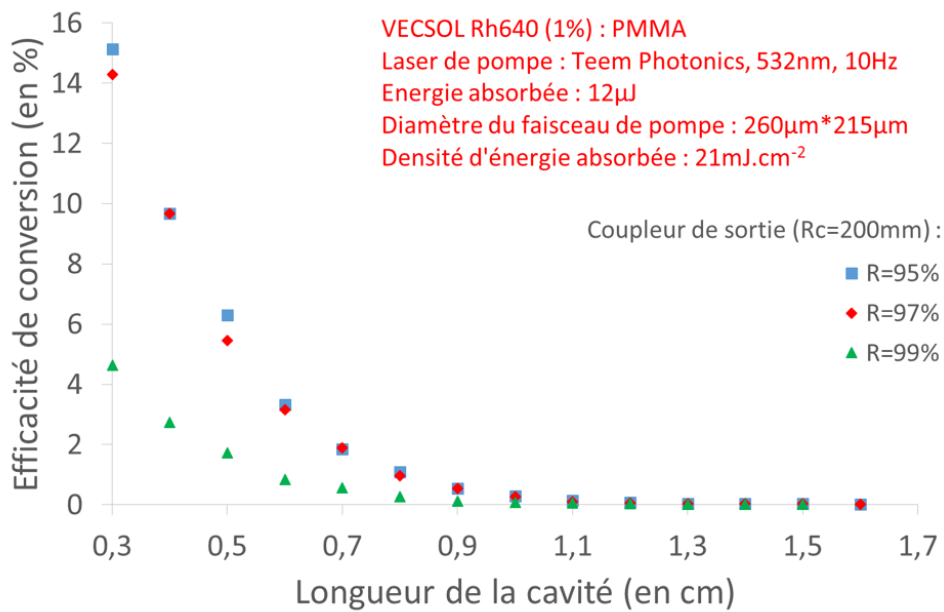


FIGURE 2.10 – Efficacités de conversion du VEC SOL Rh640 à 1 % en masse dans le PMMA en fonction de la longueur de la cavité. Mesures réalisées pour des coupleurs de sortie de 95 %, 97 % et 99 % en coefficient de réflexion, de 200 mm de rayon de courbure et d'énergie de pompe absorbée de 12 μJ.

Nous voyons qu'avec le laser Teem Photonics et ses impulsions courtes (0.5 ns), nous sommes limités à des longueurs de cavité inférieures à 1 cm, ce qui est trop juste pour l'insertion d'éléments intracavités. La prochaine étape consiste à essayer d'augmenter la longueur de la cavité. Pour cela, nous utiliserons un laser de pompe avec une durée d'impulsion plus longue.

### 2.2.2 Performances avec le Harrier

Le laser Harrier (provenant de chez Quantronix Inc.) est également un laser Nd :YAG émettant à 1064 nm, mais la durée des impulsions, plus longue, est de 25 ns. Le taux de répétition du laser reste de 10 Hz. La fréquence du laser a été doublée pour pouvoir l'utiliser comme laser de pompe pour le VECSOL.

Comme discuté ci-dessus, nous nous attendons à obtenir un effet laser avec des longueurs de cavité plus longues en utilisant un laser de pompe émettant des impulsions plus longues. Sur la Fig.2.11.a représentant l'énergie en sortie du laser normalisée en fonction de la longueur de la cavité, nous constatons que pour le VECSOL Rh640 (1 %) : PMMA, nous pouvons aller jusqu'à une cavité de 3 cm de long (environ) avec ce laser de pompe, cela représente quasiment trois fois plus qu'avec le laser de pompe Teem Photonics dont la durée d'impulsion est de 0.5 ns. Nous avons également travaillé avec un autre matériau très photostable, le pyrrométhène 597 (dont des caractéristiques spectrales sont données dans l'Annexe B) dissous à 0.25 % en masse dans du PMMA de manière à garantir une absorption du milieu en simple passage de l'ordre de 60 %, et nous observons que la longueur de la cavité peut être encore améliorée : l'effet laser se produit pour ce laser pour une cavité allant jusqu'à 10 cm environ, résultats présentés sur la même Fig.2.11.a. Cependant, il est important de prendre en compte la densité de pompe absorbée. En effet, si nous travaillons avec une densité de puissance de pompe absorbée identique, alors nous constatons que le matériau a peu d'influence sur la longueur de la cavité maximale que nous pouvons atteindre, voir la Fig.2.11.b.

En Fig.2.12, nous avons représenté pour quelques longueurs de cavité, l'énergie en sortie du laser en fonction de l'énergie absorbée pour le VECSOL PM597 (0.25 %) : PMMA. Nous remarquons d'une part, que l'efficacité de conversion diminue quand la longueur de la cavité augmente et d'autre part, que le seuil d'émission augmente lorsque la longueur de la cavité augmente.

Ces expériences montrent que l'efficacité de conversion dépend de la longueur de la cavité et de la durée de l'impulsion de pompe. L'évolution de l'énergie en sortie en fonction de la longueur de la cavité peut s'expliquer sur la base d'un modèle dynamique d'équations laser couplées (équations de taux d'un laser à quatre niveaux couplées avec l'équation d'évolution du nombre de photons dans la cavité, ensemble d'équations appelé « de Statz-DeMars ») : le modèle permet d'expliquer les tendances observées, mais étant donnée que

## 2.2. Optimisation du VEC SOL

je n'ai pas directement travaillé sur ce modèle pendant ma thèse, je ne présenterai pas ces résultats ici.

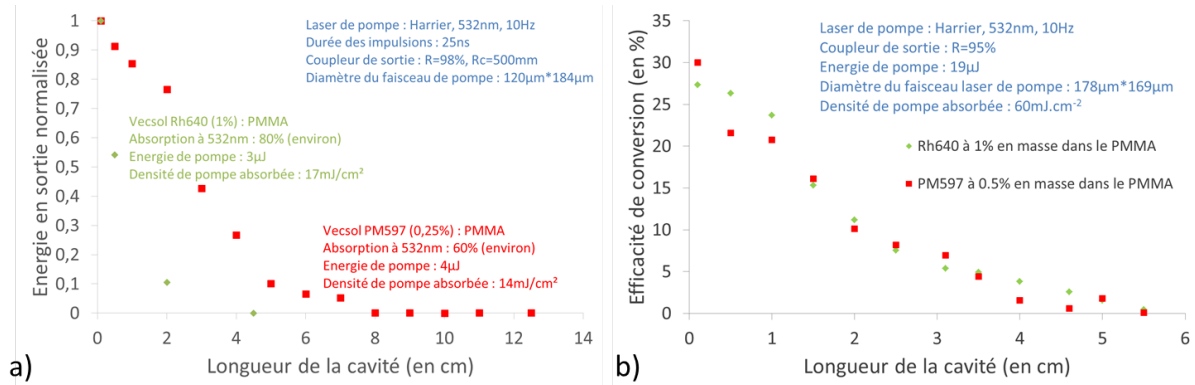


FIGURE 2.11 – Energie en sortie du laser en fonction de la longueur de la cavité pour les VEC SOLs Rh640 (1 %) : PMMA et PM597 (0.25 %) : PMMA pompé avec le Harrier : en a) pour des densités de pompe absorbées respectives différentes et en b) pour des densités de pompe absorbées respectives identiques.

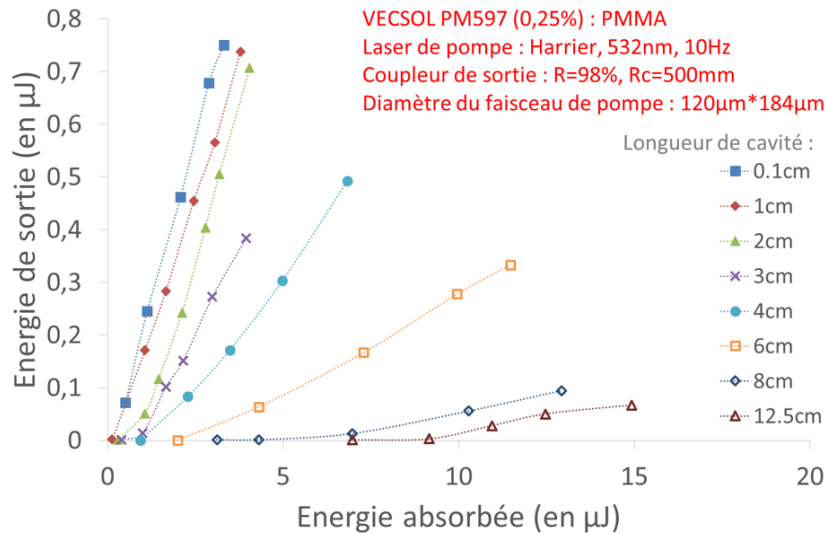


FIGURE 2.12 – Energie de sortie en fonction de l'énergie absorbée par le VEC SOL PM597 (0.25 %) : PMMA pour différentes longueurs de cavité. Coupleur de sortie : 98 % de réflectivité.

Nous avons vu que non seulement l'épaisseur du film et la réflectivité du coupleur de

sortie influençaient l'efficacité du laser, mais que la longueur de la cavité et la durée de l'impulsion de pompe jouaient aussi un rôle. En optimisant tous ces paramètres, nous avons réussi à obtenir une efficacité de conversion de 61.5 % (avec une « slope efficiency » de 71 %), ce qui constitue à notre connaissance le record d'efficacité pour un laser organique en couche mince, voir Fig.2.13. Ce résultat a été obtenu avec un VECSOL à base de Rh640 (1 %) : PMMA dont la longueur de la cavité est de 1 mm (quasiment la plus petite que nous puissions avoir), et le coupleur de sortie de 95 %. Le seuil d'émission est de  $0.4 \mu\text{J}$ , soit une densité d'énergie absorbée de  $2 \text{ mJ.cm}^{-2}$ .

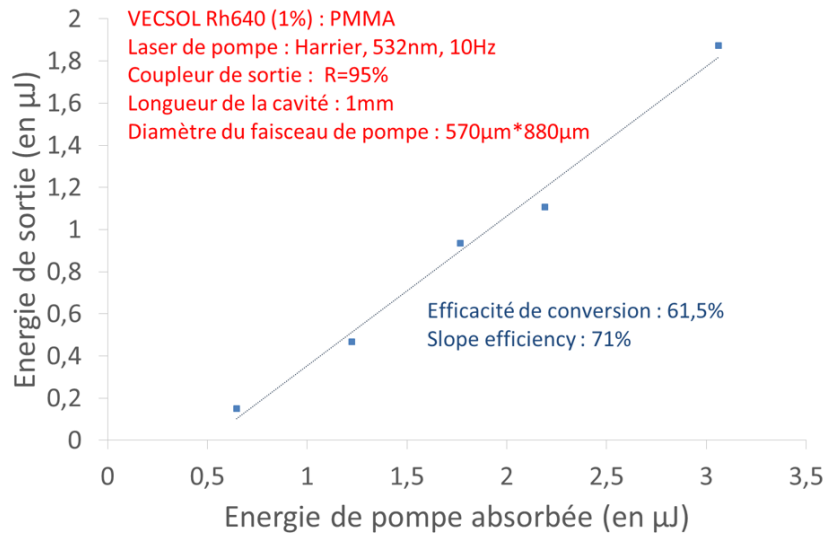


FIGURE 2.13 – Meilleures performances (efficacité de conversion de 61.5 %) avec le VEC-SOL Rh640 (1 %) : PMMA obtenues avec le laser de pompe Harrier (25 ns de durée d'impulsions), à 532 nm, à une cadence de 10 Hz, pour une longueur de cavité de 1 mm et un coupleur de sortie de coefficient de réflexion de 95 % avec une courbure de 200 mm. Diamètre du faisceau de pompe :  $570 \mu\text{m} \times 880 \mu\text{m}$ .

## 2.3 Le projet VECSPRESSO

Nous venons de voir que moyennant un choix adéquat du couple matériau-laser de pompe, il était possible d'obtenir un effet laser avec des cavités de plusieurs centimètres. Cette constatation nous a amenés à réfléchir un peu plus en profondeur au potentiel applicatif du VECSOL. C'est le projet VECSPRESSO que je vais maintenant décrire.

### 2.3. Le projet VECSPRESSO

Je voudrais informer le lecteur que ce projet a été réalisé en grande partie par mon équipe, plus particulièrement par Oussama Mhibik (ingénieur de recherche), et que je n'ai participé que marginalement aux expériences sauf lorsqu'elles étaient communes à mon sujet de thèse.

Si nous nous plaçons du point de vue des applications, les lasers organiques présentent deux types de qualités intéressantes : d'une part, leurs atouts scientifiques, c'est-à-dire leurs qualités d'accordabilité dans tout le spectre visible par exemple, ou encore leur aptitude à offrir un milieu à gain qui peut se modifier en interagissant avec l'environnement (voir capteurs) et d'autre part, leurs atouts pratiques que constituent la facilité de mise en oeuvre et le faible coût. Si jusqu'à présent les lasers organiques n'ont pas atteint le stade de source commerciale, cela s'explique principalement par deux raisons :

- le « bas coût » que nous venons de mentionner restait jusqu'à présent uniquement théorique, puisque si le matériau est effectivement peu cher, les lasers organiques étaient pompés par des lasers « classiques » (à gaz, à solide...) assez chers. Les substrats utilisés pour déposer les matériaux organiques peuvent aussi être onéreux (par exemple, les miroirs dichroïques utilisés pour les VECSOLs ou les nanostructures faites en salle blanches pour les lasers DFB).
- la dégradation des matériaux organiques reste un obstacle à la commercialisation, car une stabilité en puissance et une répétabilité acceptable des performances sur un temps long sont souvent indispensables.

L'objectif du projet VECSPRESSO (ANR émergence 2012-2014) a été de contourner ces deux difficultés en tirant le meilleur parti des caractéristiques du VECSOL précédemment présentés et en augmentant la plage d'accordabilité du laser à tout le spectre visible. Il s'agit en d'autres termes de réaliser un laser continûment accordable du bleu au rouge, le tout pour un coût diminué d'au moins un ordre de grandeur par rapport au VECSOL actuel, et en proposant une solution pour résoudre le problème de la photodégradation.

Le dispositif proposé repose sur l'utilisation de capsules jetables comme milieu à gain [Mhibik et al., 2013]. Pour parvenir à ce but, nous avons modifié la configuration VECSOL initiale en découplant le milieu à gain du miroir sur lequel il est habituellement déposé. Le milieu à gain est transformé en capsule : le film de colorant mince est déposé sur une lame de verre et inséré dans la cavité, comme décrit en Fig.2.14. Les miroirs restent fixés et ne sont jamais changés, il faut bien sûr bien choisir leurs caractéristiques pour qu'ils soient



réfléchissants sur l'ensemble du spectre visible, avec un taux de transmission de l'ordre de quelques pourcents (ceci est assez facilement réalisable avec des miroirs multicouches du commerce). Le coût de la capsule, elle-même, est négligeable : nous l'avons estimé à moins de 1 euro (lame de verre de type lame de microscope + PMMA + colorant).

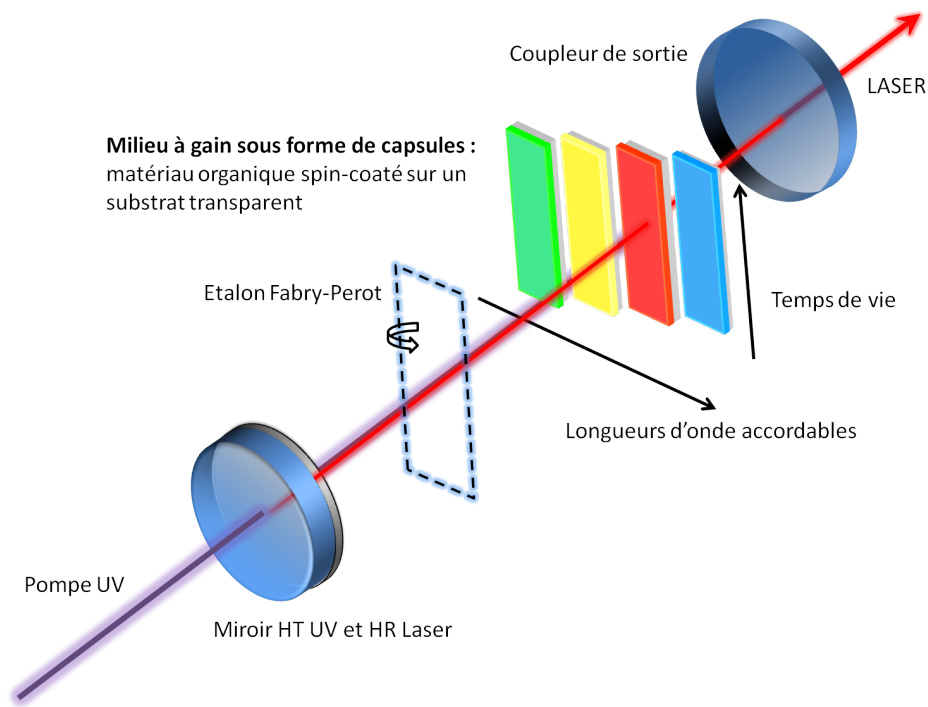


FIGURE 2.14 – Configuration VECSOL modifiée pour avoir une accordabilité en longueur d'onde dans le visible (440-670 nm) en utilisant des milieux à gain sous forme de capsules jetables.

NOTE : les études présentées par la suite sont faites avec un laser solide triplé en fréquence comme source de pompe. Cela nous a permis de travailler confortablement en disposant d'une pompe assez puissante, mais cela va aussi à l'encontre du « bas-coût » mis en avant ici. Très récemment, les diodes laser bleues issues du développement pour les Blu-ray par exemple sont devenues disponibles commercialement à des prix extrêmement bas (moins de 100 euros pour 1 W de puissance moyenne à 450 nm par exemple). Nous avons démontré (article soumis) pendant la rédaction de ce manuscrit que les VECSOLs pouvaient être pompés avec ces diodes (une fois pulsées), permettant ainsi de réellement atteindre un système bas coût. Ce travail ne sera pas décrit dans ce manuscrit, car il a

### 2.3. Le projet VECSPRESSO

été mené en parallèle de la rédaction par Zhuang Zhao (post-doctorant dans l'équipe) et Oussama Mhibik (ingénieur de recherche).

Pour ce qui est de l'accordabilité, il est facile de fabriquer en peu de temps des « capsules » à base de n'importe quel colorant pour émettre sur l'ensemble du spectre visible : bleu (coumarine 460), vert (coumarine 540A), jaune (pyrrométhène 567), orange (pyrrométhène 597), rouge (rhodamine), etc. Bien sûr, la palette de matériaux disponibles est très vaste, nous avons mentionné ici quelques unes des molécules que nous avons utilisées en raison de leur bonne efficacité laser et de leur disponibilité. Il est ainsi aisé, par exemple, en utilisant une translation mécanique contrôlée par ordinateur, de changer à volonté de matériau et donc de gamme d'émission. Chaque matériau étant capable d'émettre sur environ 50 nm, nous pouvons couvrir avec cinq matériaux l'ensemble des longueurs d'onde du bleu au rouge. Il reste ensuite à être capable d'obtenir n'importe quelle longueur d'onde pour un matériau donné afin de réaliser notre objectif d'accordabilité continue.

En pratique, comme nous l'avons vu, la couche active agit comme un interféromètre de Fabry-Pérot qui entraîne une émission laser sous forme de « peigne » à 3 ou 4 dents (voir Fig.2.15). Pour supprimer cette sélection parasite, car le but est de pouvoir choisir librement la fréquence d'émission, l'échantillon est placé avec un angle de Brewster par rapport au faisceau de pompe incident : ainsi toutes les réflexions sont supprimées, et les modes qui « laseront » seront beaucoup plus nombreux (ce sont tous les modes de la cavité externe dont la fréquence est compatible avec le spectre de gain du matériau) avec une amplitude modulée par la courbe de gain. Ensuite, pour pouvoir réaliser l'accordabilité contrôlée, l'idée a été de placer un étalon Fabry-Pérot dans la cavité. L'étalon est un film mince, autosupporté, de 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de PMMA. Ce Fabry-Pérot « maison » a un intervalle spectral libre d'environ 60 nm (à une longueur d'onde de 600 nm), ce qui permet de sélectionner un seul « pic » (mais toujours plusieurs modes) dans la bande d'émission du matériau. En tournant l'étalon sur son axe, nous pouvons donc sélectionner la longueur d'onde souhaitée.

Je vais maintenant vous présenter les résultats expérimentaux obtenus. Le milieu à gain est pompé optiquement avec un laser Nd :YAG (Harrier, Quantronix Inc.) triplé en fréquence dans l'UV à 355 nm, avec des impulsions de 25 ns et à un taux de répétition du laser de pompe de 10 Hz. Le faisceau de pompe a un diamètre de 200  $\mu\text{m}$  au niveau de la couche active. La cavité est formée d'un miroir plan dont le coefficient de réflexion est de 99.5 % dans le visible et d'un coupleur de sortie avec un rayon de courbure de 200 mm

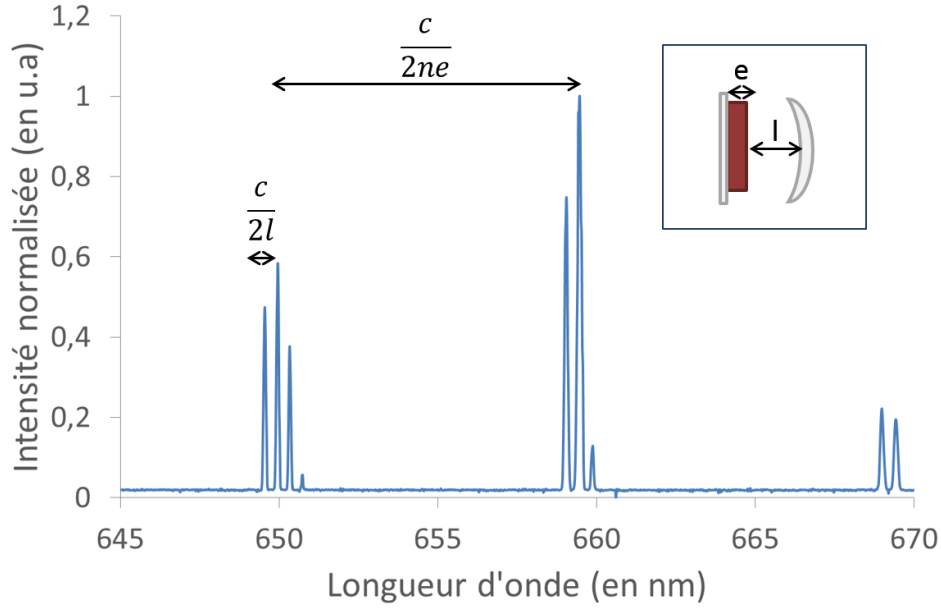


FIGURE 2.15 – Illustration des pics de fréquence dans une cavité laser - VECSOL Rh640 (1 %) : PMMA. Dans l’encadré, schéma du VECSOL avec  $e$  l’épaisseur du film de colorant et  $l$  la longueur de la cavité. Chaque « petit » pic est espacé d’une distance  $c/2l$ , alors que les « grands ensembles » de pics sont espacés de  $c/2ne$  avec  $n$  l’indice du milieu hôte.

et un coefficient de réflexion de  $98 \% \pm 1$  entre 400 et 680 nm. Pour couvrir une plage de longueurs d’onde allant du bleu au rouge, cinq colorants faisant partie de la famille des coumarines, pyrrométhènes et xanthènes ont été utilisés. Les coumarines (coumarine 460 et coumarine 540A) émettent dans le bleu-vert, les pyrrométhènes (pyrrométhène 567 et pyrrométhène 597) émettent dans le jaune-orange, alors que les xanthènes (rhodamine 640) émettent dans le rouge. Tous ces colorants sont dissous dans du PMMA de masse molaire  $950\,000 \text{ g.mol}^{-1}$  dans l’anisole en solution provenant de Microchem Inc. Ils sont généralement incorporés directement dans le PMMA, sauf pour les molécules émettant dans le rouge qui ont un Stokes shift trop faible pour absorber efficacement à 355 nm. Dans ce cas, nous incorporons ces molécules dans le PMMA conjointement avec une autre molécules qui, elle, absorbe efficacement à 355 nm et émet dans la bande d’absorption de la molécule « rouge », c’est le cas par exemple des molécules de coumarine 540A. Le transfert de Förster, extrêmement efficace (proche de 100 %) qui a lieu permet alors l’effet laser. Même si les transferts de Förster sont traditionnellement utilisés pour transférer

### 2.3. Le projet VECSPRESSO

l'énergie entre une matrice « hôte » et un colorant dopant « invité », c'est-à-dire avec des proportions stoechiométriques très différentes, nous avons ici utilisé ces transferts entre deux colorants introduits dans une matrice avec des taux d'incorporation massiques proches. La section efficace d'absorption pour ces matériaux à 355 nm est différente pour chaque molécule, et différents pourcentages en masse  $\times$  % de colorant ont été choisis pour avoir une absorption complète sur les 20 microns d'épaisseur de film. La coumarine 460 et la coumarine 540A à 1 % en masse dans le PMMA sont utilisées respectivement pour couvrir les longueurs d'onde dans le bleu (440-470 nm) et dans le vert (470-550 nm). Pour couvrir les longueurs d'onde dans le jaune-rouge, le pyrrométhène 567 (560-580 nm) et le pyrrométhène 597 (580-620 nm) ont été utilisés. Le couple donneur/accepteur coumarine 540A/rhodamine 640 a été utilisé dans les proportions de 1 % et 1.9 % en masse dans le PMMA respectivement pour un transfert d'énergie total vers la rhodamine. La longueur de la cavité a été choisie la plus courte possible de sorte que l'efficacité d'émission soit correcte et que l'on puisse insérer la capsule et l'étalon Fabry-Pérot dans la cavité laser : elle est de 12 mm.

La Fig.2.16 montre les spectres obtenus avec les différents colorants. Ils ont été enregistrés avec un spectromètre (Jobin Yvon SPEX 270M) dont la résolution est de 0.8 nm. Pour chaque colorant, nous avons une accordabilité en longueur d'onde sur environ 40 nm. Chaque pic a une largeur à mi-hauteur de 3 nm due à la finesse très basse de l'étalon Fabry-Pérot. En résumé, en utilisant cinq capsules, nous avons pu obtenir un laser qui oscille entre 440 nm et 670 nm.

La Fig.2.17 présente quelques photos du laser pour différentes longueurs d'onde.

Le VECSPRESSO peut également présenter une alternative originale au problème de la photodégradation. En effet, quand une capsule est dégradée, elle peut être changée en une nouvelle sans avoir recours à un réalignement de la cavité. Nous ne réglons donc pas le problème de la photodégradation d'un point de vue physique (bien que des progrès puissent être faits assez simplement, par exemple en encapsulant le matériau pour qu'il ne réagisse pas avec le dioxygène ambiant), mais nous le contournerons par une approche « économique » : le matériau se dégrade, mais il est économe de le changer, et de bénéficier d'un matériau « neuf ».

Pour avoir une idée de la durée de vie d'un VEC SOL, nous pouvons effectuer quelques rapides calculs. Considérons deux cas limites :

- nous souhaitons utiliser le laser le plus longtemps possible à une cadence faible

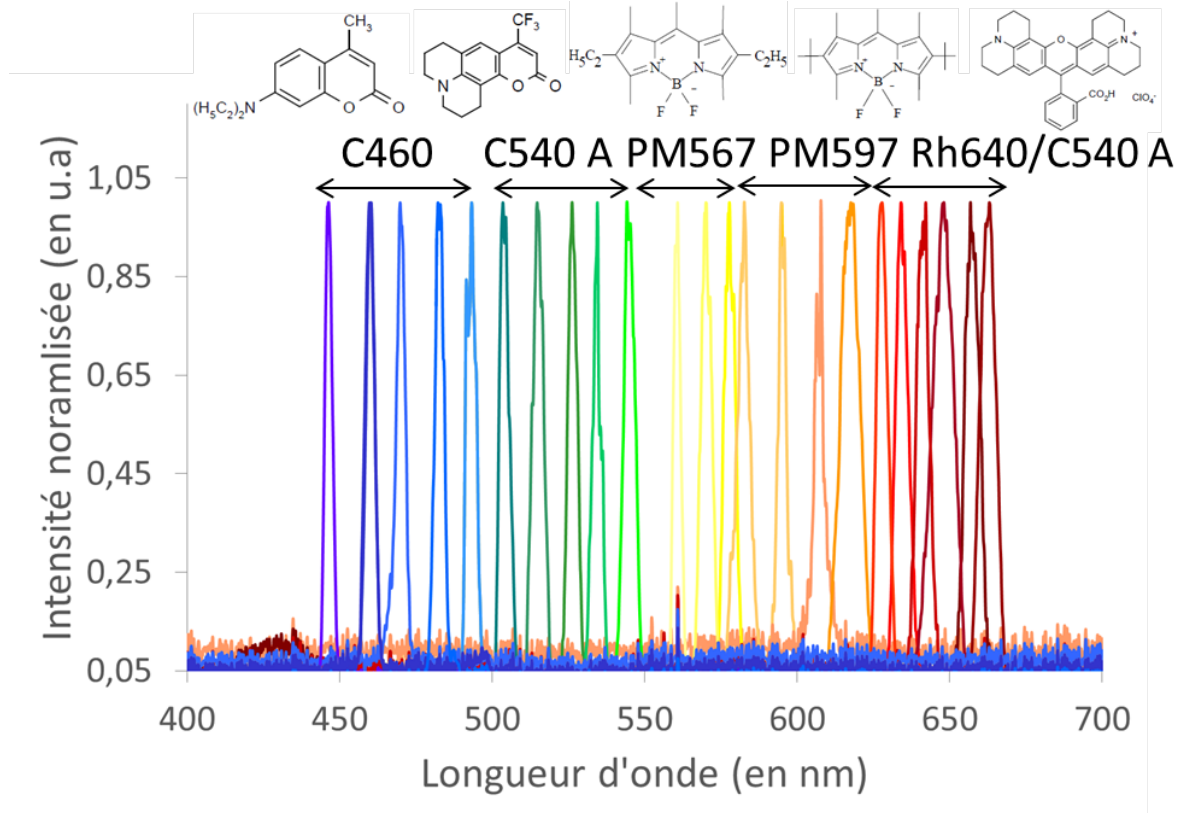


FIGURE 2.16 – VECSOL accordable dans le visible.

(10 Hz) et nous prenons comme critère pour la dégradation, le temps de « demi-vie », c'est-à-dire la durée à partir de laquelle le laser a perdu, en raison de la photodégradation, la moitié de sa puissance.

- pour se rapprocher d'un cas plus réaliste par rapport aux applications, nous cherchons un fonctionnement à « haute cadence » (1 kHz) et nous fixons également un critère plus exigeant sur la stabilité en imposant que la puissance crête n'ait pas diminué de plus de 10 % de la valeur maximale.

Nous choisissons une capsule de 2.5 cm\*3.5 cm (c'est la taille d'une lame de microscope sur laquelle nous effectuons le dépôt du film de colorant). Alors, en prenant une marge raisonnable, nous pouvons utiliser 4000 points sur l'échantillon en utilisant un diamètre de pompe de 200  $\mu\text{m}$ . Pour une même densité de puissance crête absorbée, nous avons estimé les durées de vie des lasers PM650 et DCM (1 %) : PMMA, valeurs qui sont consignées dans le Tableau 2.1.

### 2.3. Le projet VECSPRESSO

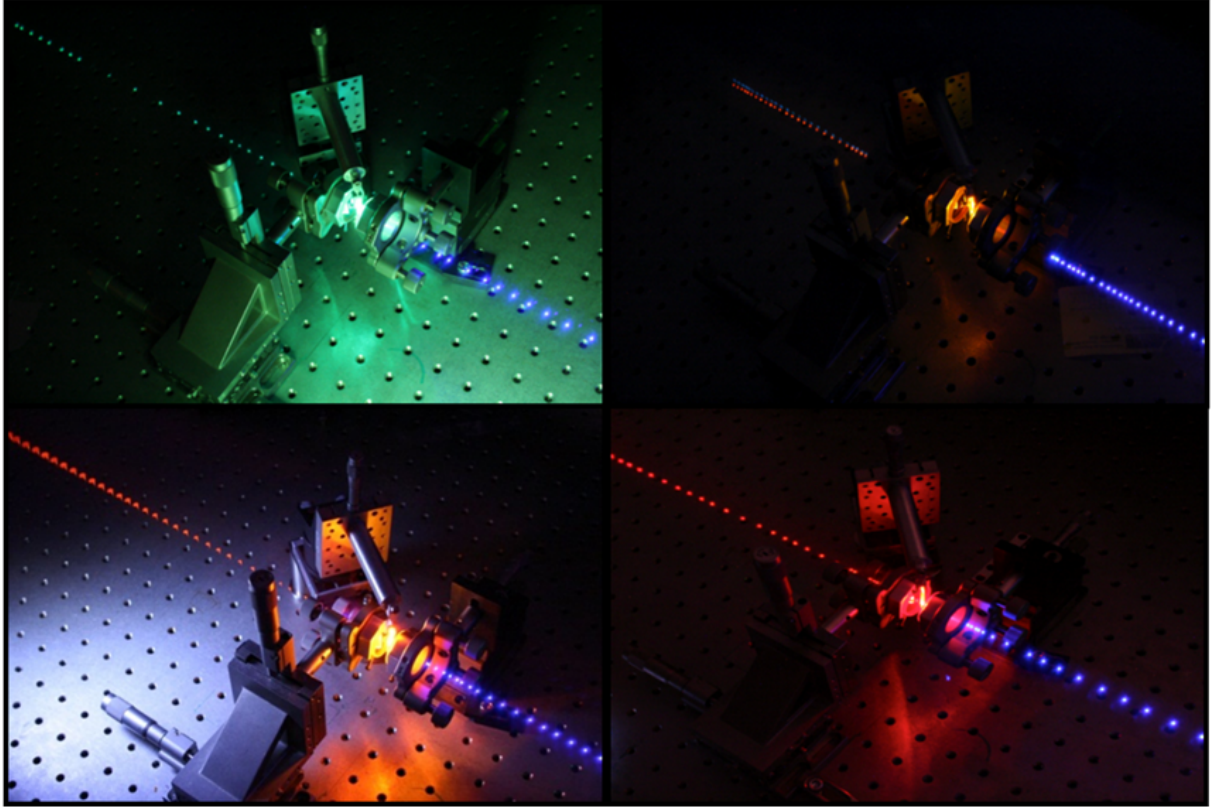


FIGURE 2.17 – Photos (obtenues avec un long temps de pose et un papier) du montage pour l'accordabilité en longueur d'onde. Le laser de pompe à 355 nm arrive de la droite. Dans le sens des aiguilles d'une montre en partant du haut à gauche, matériaux actifs : Coumarine 540, Pyrrométhène 567, Rhodamine 640 et Pyrrométhène 597.

	CAS 1	CAS 2
PM650	20 000 h	44 h
DCM	1000 h	4 h 30

TABLE 2.1 – Durées de vie des VECSOLs PM650 et DCM (1 %) : PMMA pour une densité de puissance crête absorbée constante (de  $8 \text{ MW.cm}^{-2}$ ) dans deux cas : 1) fonctionnement à 10 Hz du laser de pompe et changement de point au bout d'une durée égale au temps de demi-vie et 2) fonctionnement à 1 kHz et changement de point au bout de la durée pour laquelle la puissance laser a diminué de 10 %.

Nous pouvons remarquer que la durée de vie du laser dépend fortement du matériau et que pour un fonctionnement qui voudrait être « le plus long » possible, elle est entre

20 000 h et 1 000 h, alors que pour un fonctionnement « le plus stable » possible, elle est entre 44 h et 4 h 30. Une fois ces durées passées, il faut changer de capsules.

En même temps que ma thèse, un prototype est en cours de réalisation pour valider ces valeurs théoriques avec un échantillon placé sur des platines de translation motorisées pilotées par ordinateur et reliées à un système d’asservissement de la puissance laser. Notons qu’un partenariat établi avec la SATT (Société d’Accélération de Transfert Technologique) vise à prospecter les applications possibles et les industriels potentiellement intéressés par cette solution. Les résultats de cette enquête industrielle devraient être connus courant 2015.

La solution « VECSPRESSO » a un sens d’un point de vue économique et applicatif, mais il n’en est pas moins vrai que le problème de la dégradation en tant que tel mérite que nous nous y intéressons de plus près. Dans le chapitre suivant, nous allons nous pencher sur la dégradation d’un point de vue plus « fondamental ».



## Chapitre 3

# Dégradation des lasers organiques solides

Lorsque nous évoquons les lasers organiques, nous ne pouvons pas ne pas parler du phénomène de dégradation qui constitue un handicap existant depuis toujours et empêchant la bonne expansion des lasers organiques solides sur le marché des dispositifs lasers commercialisables. Il se traduit par une durée de vie limitée, et bien que la présence d'oxygène soit souvent citée comme l'origine même du phénomène, les mécanismes responsables de ce dernier restent néanmoins encore mal compris (il n'y a pas un schéma général pour expliquer la photodégradation, elle dépend des molécules, du milieu hôte... C'est un phénomène propre à chaque situation). Malgré tout, des solutions classiques comme l'encapsulation dont nous parlerons un peu plus loin (ou encore le projet VECSPRESSO détaillé dans le Chapitre précédent) ont déjà pu faire leurs preuves dans l'amélioration de la durée de vie de ces lasers, sans pour autant aller jusqu'à un produit durable.

Il ne s'agit pas dans cette thèse d'essayer de déterminer les mécanismes réactionnels responsables de la photodégradation dans nos lasers organiques solides, car cela va au-delà de notre domaine de compétence. En revanche, nous proposons d'observer la photodégradation en faisant varier plusieurs paramètres du laser auxquels avons facilement accès avec notre structure VEC SOL comme l'énergie intracavité ou la longueur de la cavité, mais aussi la cadence du laser de pompe. Nous pourrons ensuite essayer d'expliquer les résultats en faisant appel à la physique des lasers organiques, notamment avec le piégeage des molécules excitées dans les états triplets que nous avons décrit au paragraphe [1.2.2](#)



du Chapitre 1. Nous nous intéresserons également aux effets thermiques dans le matériau polymère PMMA servant de milieu hôte pour les molécules de colorant qui sont susceptibles de jouer un rôle dans les phénomènes de photodégradation. Cette étude est justifiée par le fait que le PMMA est connu pour ne pas être un bon conducteur thermique : sous pompage optique, il pourrait chauffer jusqu'à une température de l'ordre de sa température de transition vitreuse et de nouveaux phénomènes mettant en jeu le PMMA « visqueux » et les molécules de colorant seraient alors envisageables. Enfin, un critère permettant de décrire le moment où le laser pourrait être considéré comme dégradé et devrait être remplacé est proposé. En effet, lors des dégradations, nous avons constaté que non seulement l'intensité lumineuse diminuait, mais la forme du faisceau laser changeait également. Suivant les applications, il est parfois plus important de conserver un faisceau  $TEM_{00}$  (c'est-à-dire rond et peu divergent) qu'une intensité lumineuse initiale ultra stable par exemple. Un point regrettable est l'absence d'une étude de la dégradation avec fabrication de l'échantillon et mesure de la dégradation en boîte à gant qui aurait pu compléter nos observations et confirmer ou infirmer l'importance de la présence d'oxygène dans le processus de photodégradation des VECsOLs. Malheureusement, nous avons dû faire face à de gros problèmes de maintenance sur la boîte à gant dans les derniers mois de cette thèse qui ont rendu ces études impossibles à effectuer.

### 3.1 La dégradation : observations, origines du phénomène et solutions existantes

La photodégradation dans les lasers organiques se manifeste par une puissance du laser qui s'estompe au bout d'un certain temps. Les premières études réalisées pour la comprendre ont été des mesures de changements dans les spectres d'absorption et de fluorescence avant et après la photodégradation. Ensuite, d'autres méthodes de caractérisation ont été développées comme l'utilisation de la spectroscopie par résonance de spin électronique (ESR pour **E**lectron **S**pin **R**esonance) qui avait permis à Yamashita et son équipe de montrer que les mécanismes de dégradation des lasers organiques liquides à base de xanthènes ne sont pas les mêmes suivant que les molécules étaient excitées dans le  $S_1$  ou dans le  $S_2$  (les spectres ESR n'étaient pas les mêmes dans les deux cas) [Yamashita and Kashiwagi, 1976]. Ces mesures permettent d'avoir accès à des indices sur

### 3.1. La dégradation : observations, origines du phénomène et solutions existantes

les réactions photochimiques en jeu, par exemple à travers l'apparition dans les spectres dégradés de nouvelles signatures correspondant à de nouveaux composés créés. Du point de vue des applications, le critère le plus simple et le plus utilisé repose sur une simple mesure de l'intensité laser en fonction du nombre d'impulsions de pompe : la durée de vie du laser (ou durée de dégradation, terme que nous utiliserons dans la suite pour les expériences) se caractérise alors par le nombre d'impulsions de pompe pour lequel l'intensité laser initiale a diminué d'une certaine quantité fixée par l'utilisateur (souvent arbitrairement prise égale à 50 %).

La littérature décrit de nombreuses expériences menées pour essayer de comprendre les mécanismes de photodégradation, mais comme nous l'avons mentionné précédemment, il existe de grandes variations en fonction de la nature des colorants, du milieu hôte (liquide ou solide), des impuretés dans le milieu ou encore des techniques de fabrication du laser de sorte qu'il est très difficile de donner une explication générale au phénomène. Cependant, plusieurs causes probables ont pu être isolées. Tout d'abord, il y a les processus chimiques qui mettent en jeu des réactions entre les molécules de colorant dans l'état excité et les impuretés dans le milieu, telles que des molécules d'oxygène ou d'eau : ces réactions utilisent les molécules actives et empêchent qu'elles se dés excitent pour participer à l'effet laser. Elles se font essentiellement à partir des niveaux énergétiques élevés des molécules, très réactifs :  $S_2$ ,  $S_3...$  et  $T_2$ ,  $T_3...$ . En particulier, les états triplets (de hautes énergies) dans lesquels les molécules peuvent rester longtemps sont des candidats sérieux pour constituer un point de départ aux processus de photodégradation (voir §1.2.2). Enfin, les processus thermiques liés à la faible dissipation de la chaleur par le milieu hôte quand celui-ci est solide, comme c'est le cas pour les polymères, peuvent également jouer un rôle important.

Passons maintenant en revue quelques solutions classiquement utilisées pour améliorer la durée de vie des lasers organiques solides.

#### Solution « dynamique »

Une solution simple s'inspire du principe de fonctionnement des lasers à colorant liquide qui repose sur l'utilisation de nouvelles molécules actives une fois que les anciennes sont dégradées. Dans un laser à colorant liquide, le changement des molécules excitées est assuré par la circulation du solvant. Dans un laser organique solide, cette fonction sera assurée par une rotation du milieu à gain. Ainsi, de nouvelles molécules seront excitées à chaque impulsion laser. Généralement, la zone d'émission laser est un disque qui tourne à une certaine vitesse de rotation. Cette solution a pour avantage d'augmenter

la durée de vie du laser, mais ne prolonge pas celle des molécules. Par exemple, si nous choisissons comme critère pour la durée de vie, le temps nécessaire pour que l'intensité initiale en sortie du laser ait diminuée de moitié, alors Rodriguez et al. ont obtenu environ deux heures de fonctionnement à une cadence de 2 Hz avec un laser organique massif à base de 5(6)-allyloxycarbonyl-Z-(5-fluoro-2-hydroxyphenyl)benzimidazole dans du méthacrylate de méthyle (MMA) [Rodriguez et al., 1995], Costela et al. ont réalisé 30 min de fonctionnement à une cadence de 1 kHz avec un laser à base de pyrrométhène 567 (PM567) dans une matrice en copolymère PMMA :PETA (pour le triacrylate de pentae-rythritol) massif [Costela et al., 2001], et Kytina et Kytin ont quant à eux atteint 12 h de fonctionnement à une cadence de pompe de 16 kHz avec un laser à base de rhodamine B (RhB) dans une matrice copolymère MMA :MAA (pour acide méthacrylique) massif [Kytina et al., 2004]. Ces valeurs sont difficilement comparables, car la densité d'énergie n'est pas la même, mais nous voyons que cette technique fonctionne et elle peut être adaptée aux couches minces comme l'a démontrée Bornemann en utilisant un DVD en rotation comme support [Bornemann et al., 2006] [Bornemann et al., 2011] ou avec un système de translation comme pour le projet VECSPRESSO (voir le Chapitre précédent et la référence [Mhibik et al., 2013]).

#### Solution « matrice »

L'utilisation de matrices en matériau hybride inorganique-organique ou inorganique peut constituer une alternative pour améliorer la durée de vie des lasers organiques, car les matériaux inorganiques augmentent la rigidité de la matrice. Des lasers en HEMA (pour hydroxy(ethyl)methacrylate) :MMA dopés en PM567 avec 5 % de TEOS (Orthosilicate de tétraéthyle), un matériau inorganique, pompés à 532 nm à 10 Hz ont montré des efficacités lasers de 26 %, à 70 % de l'intensité initiale, le nombre de pulsations lasers est de 60 000. Pour un même échantillon et dans les mêmes conditions expérimentales, mais en l'absence de TEOS, l'efficacité laser est seulement de 10 %, le nombre de pulsations lasers est de seulement 3000 pour une intensité laser de 70 % de l'intensité laser initiale à un taux de répétition de 1 kHz [Costela et al., 2007]. Yoshioka et son équipe sont également partis sur cette même idée, mais en utilisant le PDMS (pour polydimethylsiloxane), un matériaux nanoporeux et transparent, comme matrice hôte. Ils ont pu constater que la durée de vie du laser a été multipliée par 20 par rapport à un laser organique solide en PMMA [Yoshioka et al., 2012].

### 3.1. La dégradation : observations, origines du phénomène et solutions existantes

#### Solution « photophysique »

Nous avons vu que l'existence d'états triplets de durée de vie beaucoup plus longue que les états singulets étaient responsables de la diminution de la photostabilité et de l'efficacité laser. Des recherches ont également été réalisées dans le but de diminuer le nombre d'états triplets en introduisant des additifs (triphénylamine, DABCO (pour (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane))...) qui désactivent les états triplets, par exemple l'addition du DABCO dans le PMMA a permis d'augmenter la durée de vie du laser PM567 : 210 000 impulsions sans et 800 000 impulsions avec [Amhad et al., 2002].

#### Solution « encapsulation »

L'encapsulation est une technique courante pour protéger les électrodes métalliques des OLEDs contre l'oxydation. Elle a aussi été adaptée aux lasers organiques solides pour éviter que les molécules actives dans l'état excité (très réactives) interagissent avec d'autres molécules environnantes, telles que l'oxygène de l'air et la vapeur d'eau. La technique la plus classique consiste à recouvrir l'échantillon d'une capsule en verre dans laquelle est enfermé un gaz neutre. Les techniques d'encapsulation dites à film mince suscitent aussi beaucoup d'intérêt à cause des enjeux capitaux soulevés par l'électronique organique sur supports flexibles. Elles consistent à recouvrir la surface par des résines, des oxydes ou des matériaux polymères comme le PMMA ou le COC (Cyclic Olefin Copolymer). Cette solution correspond bien aux besoins recherchés, car les dépôts sont peu coûteux et transparents dans le spectre visible [Vannahme et al., 2010], mais elle présente aussi un désavantage : le dépôt de couches supplémentaires non actives qui sont parfois complexes et qui peuvent affecter les performances du laser. Plusieurs améliorations ont pu néanmoins être constatées avec l'encapsulation au cours de ces dernières années. Voici deux exemples. L'équipe de Richardson qui travaille sur les DFB en MEH-PPV a réussi à augmenter la durée de vie du laser de 40 h par rapport à un laser non encapsulé grâce à une encapsulation avec une résine optique commerciale, le Norland 68. Le nombre de pulsations d'excitation est passé de  $10^3$  à  $10^7$  [Richardson et al., 2007]. Persano et son équipe ont quant à eux développé un prototype de VCSEL encapsulé avec une durée de vie d'environ 3 300 h : en opérant dans l'air, le nombre d'impulsions de pompe avant que l'intensité laser ait diminué de moitié est de 50 000 impulsions soit 1.4 h à une cadence de 10 Hz et encapsulé, le nombre d'excitation atteint 150 000 impulsions avant que l'intensité du laser soit réduite de 50 %, soit 4 h de fonctionnement à une cadence de 10 Hz [Persano et al., 2009].

## 3.2 Des dégradations dépendantes des matériaux organiques

Comme nous l'avons mentionné plus haut, une caractérisation simple de la dégradation est la mesure de l'intensité du laser en fonction du nombre d'impulsions (ou du temps). Nous verrons que dans de nombreux cas, cette dernière se présente, en première approximation, sous la forme d'une simple exponentielle décroissante. Par conséquent, nous avons décidé dans ce manuscrit de définir la durée de dégradation comme étant le nombre d'impulsions pour lequel l'intensité laser initiale est divisée par  $e$ . Elle sera utilisée pour caractériser les dégradations, et s'obtient facilement à partir d'un ajustement exponentiel de la courbe expérimentale.

Pour commencer l'étude, nous avons choisi de comparer la dégradation en laser (VEC-SOL) de deux matériaux : le DCM et le PM650, tous deux pompés à une même densité de puissance crête absorbée. Une présentation de ces matériaux peut être trouvée dans l'Annexe B. La cavité de 1 mm de long est formée de l'échantillon et d'un coupleur de sortie de coefficient de réflexion de 95 % (à la longueur d'onde laser) et de 200 mm de rayon de courbure. Le laser Teem Photonics fonctionnant à 532 nm et à une cadence de 400 Hz est utilisé comme laser de pompe. L'acquisition des intensités laser en fonction du temps se fait à l'aide d'une photodiode (Thorlabs, PDA 100A, Si amplified detector, 400 - 1100 nm). Le signal est visualisé sur un oscilloscope (Tektronix, DPO3014 Digital Phosphor Oscilloscope, 100 MHz et 2.5 GS/s) et la valeur maximale est enregistrée dans un fichier grâce à un programme LabVIEW (voir Annexe C). Ce schéma d'acquisition est celui utilisé tout au long des expériences en dégradation avec le laser de pompe Teem Photonics. Les résultats sont présentés en Fig.3.1. Le constat principal est une dégradation du laser DCM plus rapide que celle du PM650 : 24 295 impulsions pour le DCM contre 604 880 impulsions pour le PM650 pour une intensité laser initiale divisée par  $e$ .

La conclusion évidente de cette pré-étude est que la durée de dégradation du laser dépend très fortement du matériau, comme prévu et déjà largement observé dans la littérature. Avant de nous intéresser à d'autres paramètres qui pourraient avoir une influence sur la dégradation, deux remarques importantes sont à faire.

Remarque 1 : nous avons observé au cours de ces expériences que la puissance en sortie du laser fluctuait beaucoup, voir Fig.3.1. Afin de vérifier que ces fluctuations étaient

### 3.2. Des dégradations dépendantes des matériaux organiques

intrinsèques au laser et non consécutives à des variations du laser de pompe, nous avons effectué une étude sur la stabilité temporelle du VEC SOL (voir Annexe D). La conclusion est que les fluctuations d'intensité du laser de pompe sont de l'ordre de 1 %, alors que celles du laser sont entre 2 % et 4 % : les variations du laser ne peuvent donc pas être expliquées totalement par les variations du laser de pompe et nous pouvons les négliger.

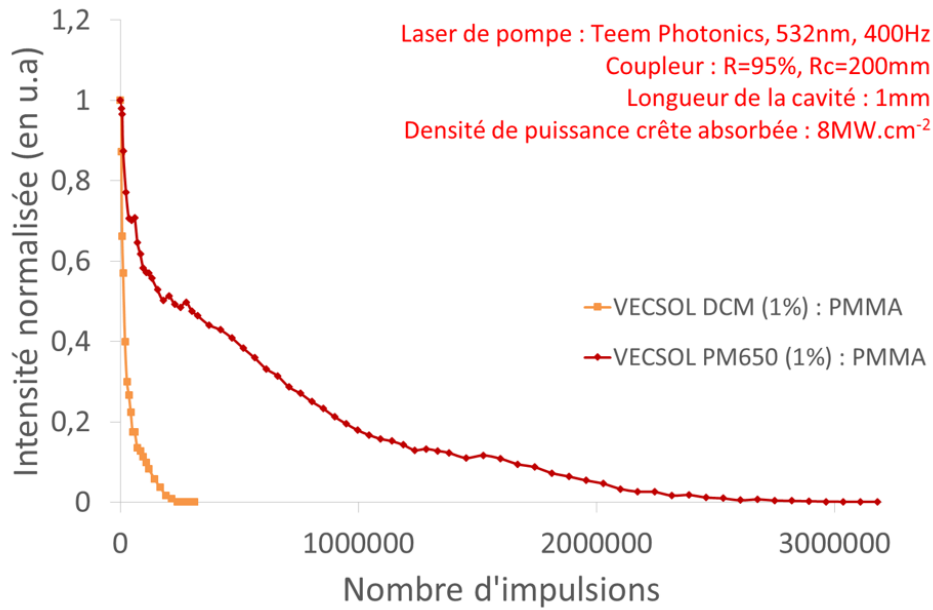


FIGURE 3.1 – Dégradation des VEC SOLs DCM et PM650 (1 %) : PMMA pompés à 532 nm, à 400 Hz et à une densité de puissance crête absorbée de  $8\text{MW.cm}^{-2}$  avec le laser Teem Photonics.

Remarque 2 : la mesure des dégradations est un art difficile, car elles sont peu reproductibles. Plusieurs dégradations faites à la suite sur un même échantillon rigoureusement dans les mêmes conditions expérimentales vont donner des résultats différents comme le montre la Fig.3.2. Les durées de dégradations pour chaque point sont données dans le Tableau 3.1. La durée de dégradation moyenne est alors de 10 809 impulsions et l'écart-type de la valeur moyenne est de 2 260 impulsions, soit une incertitude relative de 20 %.

Par conséquent, nous ne pourrions juger pertinente toute étude qui vise à mettre en évidence une dépendance de la durée de vie du laser avec un paramètre physique que si des écarts supérieurs à 20 % sont notés ou si une statistique est faite sur de nombreux points. En pratique, nous réalisons plusieurs dégradations pour avoir une statistique sur la

dispersion des durées de dégradation expérimentales. Il est dommage que de nombreuses comparaisons sont souvent faites dans la littérature sur des durées de vie en fonction de la matrice hôte (pour montrer que telle matrice conduit à une plus grande stabilité que telle autre) sans qu'il ne soit donné d'informations sur la reproductibilité des courbes de dégradation.

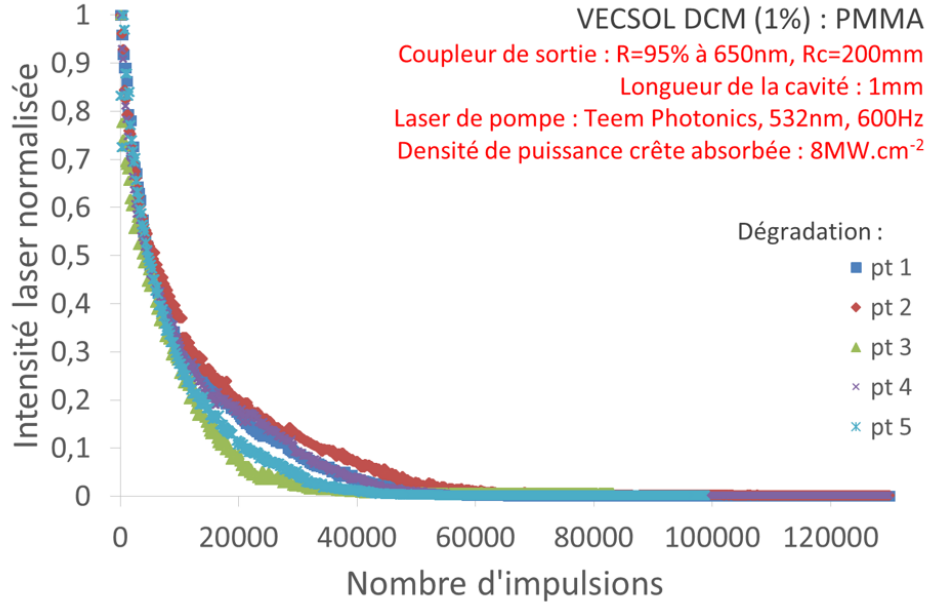


FIGURE 3.2 – Dégradations VECSOL DCM (1 %) : PMMA. Cinq points ont été dégradés sur l'échantillon.

Point	Durée de dégradation (en nbre d'impulsions)
1	11 319
2	13 740
3	8 619
4	11 918
5	8 450

TABLE 3.1 – Durée de dégradation (en nombre d'impulsions) pour le VECSOL DCM (1 %) : PMMA pompés à 532 nm, à 600 Hz. Lasers de pompe : Teem Photonics (durée d'impulsions de 0.5 ns). Coupleur de sortie : R=95 % à 650 nm et Rc=200 mm. Longueur de la cavité : 1 mm. Densité de puissance crête absorbée : 8 MW.cm<sup>-2</sup>.

## 3.3 Etudes des paramètres ayant une influence sur la photodégradation

### 3.3.1 Population dans les niveaux d'énergie

Tout d'abord, voyons comment évoluent les populations dans le laser pour mieux se rendre compte de l'impact des changements dans les paramètres sur la dégradation. Considérons un modèle simple où les niveaux d'énergie sont uniquement les deux premiers niveaux singulets  $S_0$  et  $S_1$ , et le premier niveau triplet  $T_1$  avec leurs niveaux vibrationnels. Les niveaux  $S_0$  et  $S_1$  interagissent par absorption de la pompe, mais aussi par émission spontanée et stimulée. Les niveaux  $S_1$  et  $T_1$  interagissent via le croisement intersystème (ISC), alors que la désexcitation du niveau  $T_1$  vers le niveau  $S_0$  se fait de manière non radiative. La dégradation regroupe les phénomènes tels que les réactions possibles avec d'autres molécules du milieu (depuis le niveau  $T_1$  ou un niveau  $T_n$  d'énergie plus élevée) etc. conduisant à la perte des molécules (destruction définitive ou transformation en composés ne participant plus à l'effet laser). Entre les différents niveaux vibrationnels, seule une désexcitation non radiative a lieu, voir la Fig.3.3 pour les différents échanges.

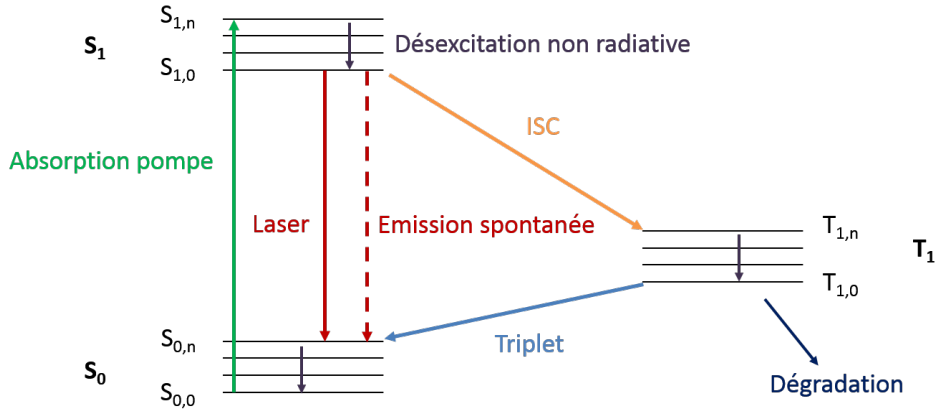


FIGURE 3.3 – Illustration d'un système à 6 niveaux pour l'établissement des équations d'évolution des populations dans le VECSOL.

Voici comment évolue le nombre de molécules dans les différents niveaux :

$$\frac{dN_{S0,0}}{dt} = -\sigma_{S0,0 \rightarrow S1,n} I_P N_{S0,0} + \frac{N_{S0,n}}{\tau_{S0,n \rightarrow S0,0}} \quad (3.1)$$



$$\frac{dN_{S0,n}}{dt} = \frac{N_{S1,0}}{\tau_{S1,0 \rightarrow S0,n}} + \sigma_{S1,0 \rightarrow S0,n} I_{laser} N_{S1,0} - \frac{N_{S0,n}}{\tau_{S0,n \rightarrow S0,1}} + \frac{N_{T1,0}}{\tau_{triplet}} \quad (3.2)$$

$$\frac{dN_{S1,0}}{dt} = \frac{N_{S1,n}}{\tau_{S1,n \rightarrow S1,0}} - \frac{N_{S1,0}}{\tau_{S1,0 \rightarrow S0,n}} - \sigma_{S1,0 \rightarrow S0,n} I_{laser} N_{S1,0} - \frac{N_{S1,0}}{\tau_{ISC}} \quad (3.3)$$

$$\frac{dN_{S1,n}}{dt} = \sigma_{S0,0 \rightarrow S1,n} I_P N_{S0,1} - \frac{N_{S1,n}}{\tau_{S1,n \rightarrow S1,0}} \quad (3.4)$$

$$\frac{dN_{T1,0}}{dt} = -\frac{N_{T1,0}}{\tau_{triplet}} + \frac{N_{T1,n}}{\tau_{T1,n \rightarrow T1,0}} - \frac{N_{T1,0}}{\tau_{dégradation}} \quad (3.5)$$

$$\frac{dN_{T1,n}}{dt} = \frac{N_{S1,0}}{\tau_{ISC}} - \frac{N_{T1,n}}{\tau_{T1,n \rightarrow T1,0}} \quad (3.6)$$

avec  $N_{m,n}$  le nombre de molécules dans le niveau énergétique  $m$  et vibrationnel  $n$ ,  $I_P$  le flux de photons de pompe (nombre de photons par seconde et par  $m^2$ ),  $I_{laser}$  le flux de photons laser et le reste des paramètres est décrit dans le Tableau 3.2.

$\sigma_{S0,0 \rightarrow S1,n}$	section efficace de $S0,0 \rightarrow S1,n$ (en $cm^2$ )
$\tau_{S0,n \rightarrow S0,1}$	temps de vie de la désexcitation non radiative de $S0,n \rightarrow S0,1$ (en s)
$\tau_{S1,0 \rightarrow S0,n}$	temps de vie de fluorescence (en s)
$\sigma_{S1,0 \rightarrow S0,n}$	section efficace d'émission (en $cm^2$ )
$\tau_{triplet}$	temps de vie de la désexcitation non radiative de $T1,0$ vers $S0,0$ (en s)
$\tau_{S1,n \rightarrow S1,0}$	temps de vie de la désexcitation non radiative de $S1,n \rightarrow S1,0$ (en s)
$\tau_{ISC}$	temps de vie des croisements intersystèmes (en s)
$\tau_{T1,n \rightarrow T1,0}$	temps de vie de la désexcitation non radiative de $T1,n \rightarrow T1,0$ (en s)
$\tau_{dégradation}$	temps des phénomènes de dégradations (en s)

TABLE 3.2 – Signification des paramètres dans les équations d'évolution des populations.

### 3.3. Etudes des paramètres ayant une influence sur la photodégradation

Ce système d'équations est grandement simplifié ici, notamment parce que nous supposons que la seule voie pour la dégradation est l'état triplet  $T_1$ , mais cette hypothèse reste raisonnable, car l'état  $T_1$  est réactif (en particulier avec l'oxygène qui est naturellement à l'état triplet dans son état fondamental) et a une grande durée de vie par rapport à l'état singulet. Ce modèle n'est pas le seul, il y a évidemment d'autres alternatives. Nous pouvons prendre des modèles plus simples : par exemple, considérer le point de départ de la dégradation simplement à partir de l'état  $S_1$ , sans distinguer ce qui est dégradé directement depuis l'état  $S_1$  ou ce qui passe via un croisement intersystème par  $T_1$ . Nous pouvons aussi envisager des modèles plus compliqués comme distinguer ce qui part de l'état  $T_1$  de ce qui part des états singulets ou triplets supérieurs, les états  $S_n$  ( $n > 1$ ) et  $T_n$  ( $n > 1$ ), habituellement considérés comme très réactifs.

Regardons maintenant comment la durée de dégradation varie avec différents paramètres expérimentaux.

#### 3.3.2 Energie de pompe

Plus l'intensité du laser de pompe est grande, plus le laser se dégrade vite. Cette constatation s'explique simplement par le fait que lorsque l'énergie de pompe augmente, c'est-à-dire que  $I_P$  augmente,  $N_{S1,n}$  augmente aussi (équation (3.4)).  $N_{S1,0}$  augmente par conséquent (d'après l'équation (3.3)), puis  $N_{T1,n}$  également (d'après l'équation (3.6)), soit le nombre de molécules dans les états triplets dont nous avons vu qu'elles jouaient un rôle prépondérant dans la photodégradation en raison de leur grande durée de vie. Ainsi, une augmentation de l'énergie de pompe entraînera une diminution de la durée de dégradation du laser.

Ce dernier constat a été vérifié en mesurant la durée de vie du laser en fonction de l'énergie de pompe. Le laser en question est un VEC SOL DCM (1 %) : PMMA de 1 cm de long utilisant comme coupleur de sortie un miroir de coefficient de réflexion de 99 % et de 200 mm de rayon de courbure. Il est pompé à 532 nm avec le laser Harrier à une cadence de 200 Hz. Les résultats montrent bien que plus l'énergie de pompe est grande, plus la durée de dégradation est petite, c'est-à-dire que le laser fonctionne moins longtemps (voir Fig.3.4). Les valeurs des durées ont été obtenues par un ajustement avec une fonction exponentielle de la courbe de dégradation.

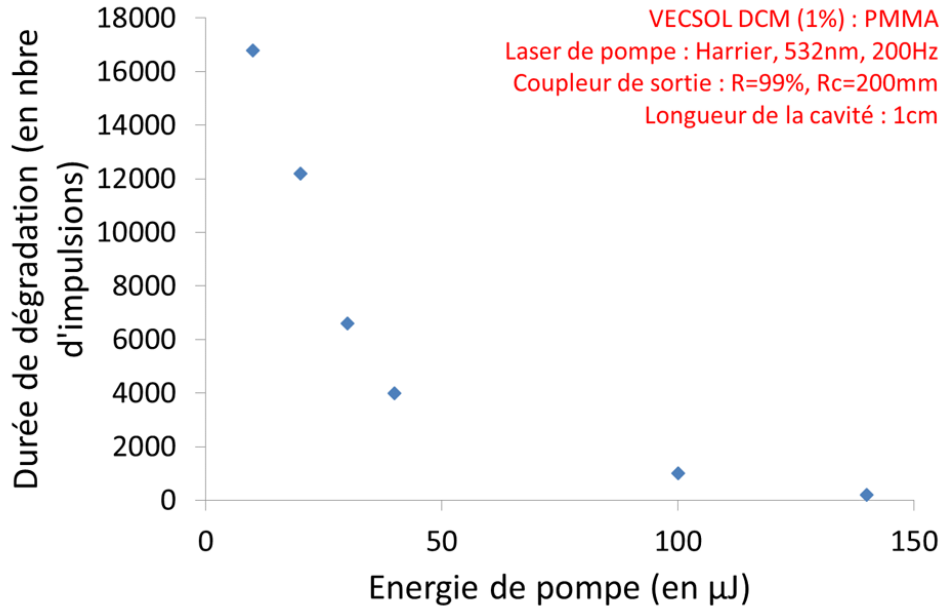


FIGURE 3.4 – VEC SOL DCM (1 %) : PMMA; durée de dégradation en fonction de l'énergie de pompe. Laser de pompe : Harrier, 532 nm, 200 Hz. Coupleur de sortie : R=99 %, Rc=200 mm. Longueur de la cavité : 1 cm. Diamètre du faisceau de pompe :  $178\ \mu\text{m} \times 169\ \mu\text{m}$ .

### 3.3.3 Energie intracavité et longueur de la cavité

L'évolution de la dégradation avec la puissance de pompe est évidente, et est commune à tous les lasers organiques. Nous allons maintenant nous intéresser à un effet plus subtil et moins intuitif : l'influence de la puissance du laser organique lui-même sur la dégradation, à une puissance de pompe donnée. La structure VEC SOL est particulièrement intéressante dans ce cadre, car pour faire varier l'énergie intracavité, il suffit de changer les pertes, par exemple en changeant la réflectivité du coupleur de sortie. Plus le coupleur de sortie a un coefficient de réflexion élevé, plus l'énergie intracavité est grande puisque les pertes dues au coupleur de sortie sont faibles. C'est une opération triviale avec un VEC SOL (il suffit de remplacer le miroir de sortie par un miroir de transmission différente à la longueur d'onde laser), mais qui s'avère quasiment impossible pour tous les lasers organiques en couches minces existants : leur structure monolithique (que ce soit les DFB ou les microcavités) interdit de changer le couplage vers l'extérieur sans fabriquer un nouvel échantillon et la variation de la photodégradation (et d'autres paramètres) d'un échantillon à l'autre est

### 3.3. Etudes des paramètres ayant une influence sur la photodégradation

telle qu'aucune étude sérieuse ne peut être faite en comparant différents échantillons (sans parler du temps nécessaire pour réaliser l'ensemble de l'expérience).

Supposons que nous augmentions l'intensité intracavité en utilisant un coupleur très réfléchissant. De ce fait,  $N_{S_{0,n}}$  augmente (équation (3.2)) et  $N_{S_{1,0}}$  diminue (équation (3.3)). Il y a donc moins de molécules dans les états triplets et la dégradation apparaîtra plus tard : plus l'énergie intracavité est grande, plus la durée de dégradation est grande. Autrement dit, l'émission stimulée a pour vertu d'accélérer la désexcitation des molécules de  $S_{1,0}$  vers  $S_{0,n}$ , et donc de diminuer la probabilité de croisement intersystème vers les états triplets ou de manière générale, de diminuer la probabilité qu'une molécule dans l'état émissif  $S_1$  se retrouve dans un état « noir », c'est-à-dire un état qui mènera la molécule à sa disparition. Quelle que soit la nature de cet état (un triplet, un radical, un état singulet  $S_n$  ( $n>1$ ) formé par l'absorption dans les états excités...), ce mécanisme entre *en compétition* avec l'émission stimulée. Cette explication a pu être vérifiée avec un VEC-SOL DCM (1 %) : PMMA pompé à 532 nm avec le laser Harrier (durée d'impulsion de 25 ns, suffisamment longue pour créer des triplets) à une cadence de pompe de 200 Hz, les résultats sont résumés dans la Fig.3.5.

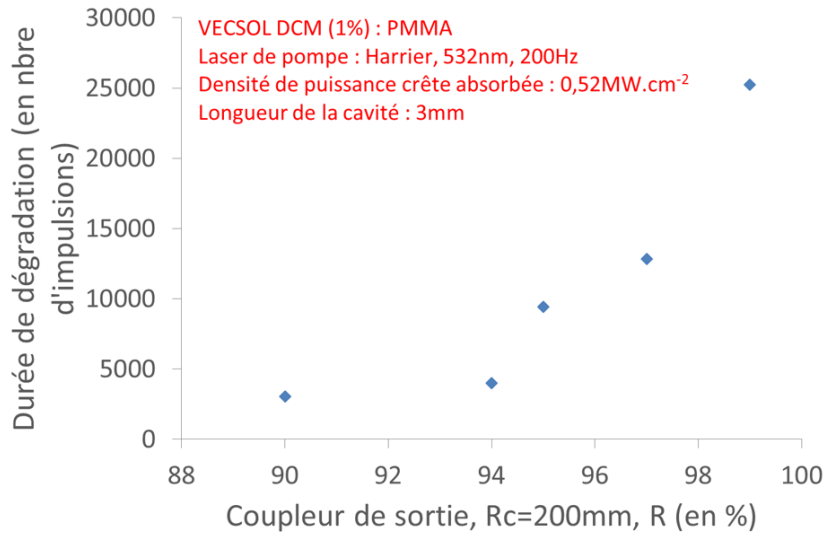


FIGURE 3.5 – VEC-SOL DCM (1 %) : PMMA ; durée de dégradation en fonction du coefficient de réflexion du coupleur de sortie. Chaque point correspond à la moyenne de plusieurs mesures en différents endroits de l'échantillon (voir une illustration de la dispersion typique observée sur la Fig.3.2 ou la Fig.3.6).

Cette observation peut paraître contre-intuitive à première vue (car le phénomène inverse se produit pour la pompe), mais le résultat est frappant : plus la puissance laser dans la cavité est grande, plus le laser dure longtemps. Afin de confirmer cela, une mesure identique a été effectuée pour les deux lasers DCM et PM650 à 1 % en masse dans le PMMA pompés à 532 nm et à 1 kHz, mais cette fois-ci avec le laser de pompe Teem Photonics dont la durée d'impulsion est plus courte, de 0.5 ns. Or, nous pouvons montrer à base des équations de taux ci-dessus qu'avec une telle longueur d'impulsion, une population significative dans l'état triplet après une impulsion ne peut être atteinte que pour des constantes de croisement intersystème très élevées ou des intensités de pompe également très élevées. Si nous admettons une valeur typique pour  $k_{ISC}$  de l'ordre de  $10^7 \text{ s}^{-1}$  et des intensités crêtes de pompe de l'ordre du  $\text{MW.cm}^{-2}$ , alors nous nous attendions à ce que la population de l'état  $T_1$  reste toujours négligeable. Nous devrions par conséquent observer que la durée de dégradation change peu avec la valeur du coefficient de réflexion du coupleur de sortie. Cependant, les résultats montrent un comportement identique au laser Harrier : plus le coefficient de réflexion du coupleur de sortie est grand, plus la durée de dégradation est petite, voir Fig.3.6. L'hypothèse que nous avons faite concernant les états triplets comme seuls « point d'entrée » vers la dégradation est donc à nuancer. En effet, une molécule dans le niveau  $S_1$  peut se désexciter dans le niveau fondamental  $S_0$  par émission stimulée (en fonctionnement laser), soit passer dans le niveau triplet  $T_1$  par croisement intersystème, mais elle peut également absorber l'énergie du laser de pompe pour passer dans le niveau singulet  $S_2$ . De ce fait, même si la probabilité de piégeage dans le  $T_1$  est faible, l'excitation vers le  $S_2$  peut ne pas l'être. Il est possible que des radicaux soit à partir du  $S_2$ , soit du  $S_1$  ou par interactions biomoléculaires se créent. Dans le cas où l'énergie intracavité est grande, nous diminuons cette dernière possibilité et donc les interactions entre la molécule active excitée et d'autres espèces qui conduiront au quenching ou à la dégradation de la molécule. Ainsi, la durée de dégradation est plus grande.

Des investigations plus poussées sont nécessaires pour savoir s'il est possible d'attribuer de manière certaine cette augmentation de temps de vie de dégradation avec le coupleur de sortie à d'autres phénomènes concurrents à l'émission stimulée que la création de triplets.

L'évolution de la dégradation avec la puissance intracavité avait déjà été observée dans les lasers organiques solides, mais sur un système massif bien différent du nôtre comme l'explique Kytina dans son article [Kytina et al., 2004]. Ils ont mesuré la dégradation d'un laser organique solide massif (94 mm de diamètre et 20 mm d'épaisseur) à base

### 3.3. Etudes des paramètres ayant une influence sur la photodégradation

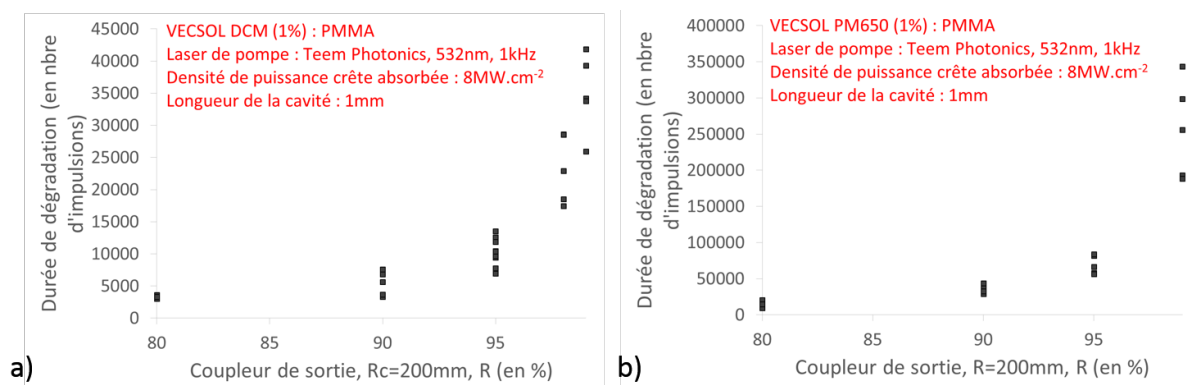


FIGURE 3.6 – En a) VEC SOL DCM (1 %) : PMMA et en b) PM650 (1 %) : PMMA ; durée de dégradation en fonction du coefficient de réflexion du coupleur de sortie. Laser de pompe : Teem Photonics, 532 nm, 1 kHz. Coupleur de sortie : Rc=200 mm. Longueur de la cavité : 1 mm. Densité de puissance crête absorbée : 8 MW.cm<sup>-2</sup>. Pour chaque coupleur, nous avons effectué plusieurs mesures en différents points de l'échantillon. Nous notons que ces mesures sont assez dispersées, mais que la tendance est nette.

de 80 % de MMA et de 10 % de MAA dopé en RhB pour deux coupleurs de sortie de transmission différentes : 40 % et 90 %. Le pompage optique s'est effectué avec un laser à vapeur de cuivre émettant entre 510.6 nm et 578.2 nm, de 10 W en énergie de sortie, de durée d'impulsions de 20 ns et fonctionnant à une cadence de 16 kHz. Ils ont observé que l'énergie en sortie du laser était quasiment de 1.5 W pour les deux cas, et surtout que la durée de dégradation du laser est plus petite quand la transmission est plus importante, voir Fig.3.7 : en réduisant la transmission du miroir de sortie, la densité de puissance de l'émission stimulée dans la cavité augmente entraînant par la suite, une augmentation de la probabilité de transition par émission stimulée et par conséquent une diminution de la population de molécules dans les états triplets (responsables de la photodégradation).

Ce phénomène est équivalent à garder le même coupleur de sortie (donc le même coefficient de réflexion) et à faire varier la longueur de la cavité à puissance de pompe constante. En effet, plus la cavité est longue, plus l'énergie intracavité est petite (voir §2.1.3 du Chapitre 2). Alors quand la longueur de la cavité augmente, la durée de dégradation diminue : le laser fonctionne moins longtemps pour une grande longueur de la cavité. Les résultats présentés en Fig.3.8 en sont une illustration.

En conclusion, d'un point de vue pratique, nous voyons que pour maximiser la durée

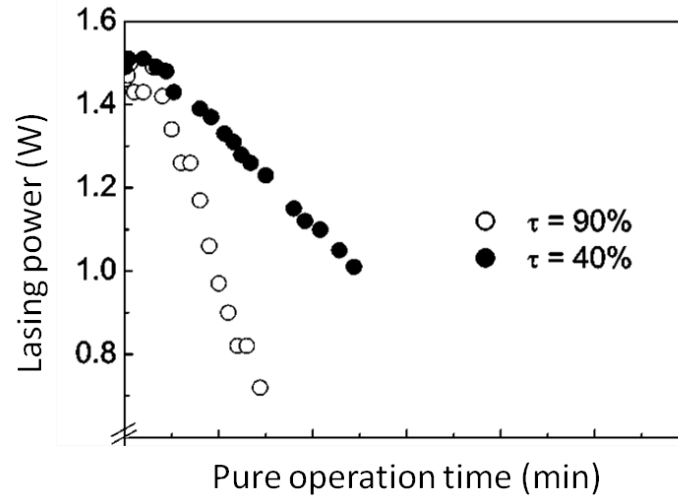


FIGURE 3.7 – Dégradation en fonction de la transmission du coupleur de sortie :  $\tau=90\%$  et  $\tau=40\%$ , résultats issus de l'article [Kytina et al., 2004].

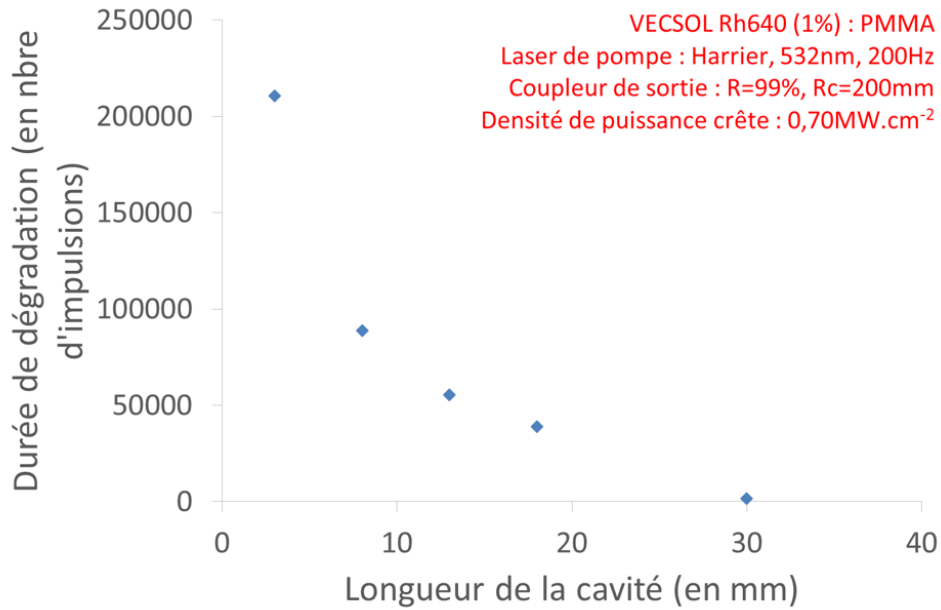


FIGURE 3.8 – VEC SOL Rh640 (1 %) : PMMA ; durée de dégradation en fonction de la longueur de la cavité. Laser de pompe : Harrier, 532 nm, 200 Hz. Coupleur de sortie : R=99 %, Rc=200 mm. Energie de pompe : 5  $\mu$ J.

### 3.3. Etudes des paramètres ayant une influence sur la photodégradation

de vie du laser, il vaut mieux chercher à maximiser l'intensité intracavité, ce qui signifie utiliser une structure à faible seuil (donc avec des pertes faibles), avec pour un VEC SOL, un miroir de haute réflectivité et une cavité la plus courte possible. Cependant, l'optimum d'efficacité n'est pas obtenu pour les pertes minimales, mais pour un coefficient de couplage optimal qui découle d'un compromis entre le nombre de photons utiles et le seuil : si le couplage est fort, alors il y aura beaucoup de photons qui sortent, mais il y aura aussi beaucoup de pertes, par conséquent un seuil très élevé ; par contre si le couplage est faible, alors les pertes le seront aussi et le seuil sera très faible, mais très peu de photons sortiront. Par conséquent, il existe également un compromis à trouver entre l'efficacité du laser et sa durée de vie.

#### 3.3.4 Cadence du laser de pompe

Un autre paramètre sur lequel nous pouvons jouer pour avoir des durées de dégradation différentes est la cadence du laser de pompe. En effet, pour une durée d'impulsion fixée, si la cadence du laser de pompe augmente au-delà d'une certaine valeur, alors le nombre de molécules dans le niveau  $T_{1,0}$  augmente par accumulation à chaque impulsion, car la durée de vie de cet état est longue (quelques millisecondes). Nous nous attendons donc à observer une diminution de la durée de dégradation lorsque nous augmentons la cadence du laser de pompe. Par exemple, avec une cadence de pompe de 1 kHz, la durée qui sépare deux impulsions est de 1 ms, comparable au temps de vie de l'état triplet.

Pour confirmer ce que nous venons de dire, nous avons mesuré la durée de dégradation en fonction de la cadence du laser de pompe. Les expériences ont été réalisées avec un VEC SOL DCM et un autre à base de PM650, tous deux à 1 % en masse dans le PMMA et pompés à 532 nm avec le laser de pompe Harrier pour une densité de puissance crête identique de  $8 \text{ MW.cm}^{-2}$ , voir Fig.3.9.

Nous observons que c'est bien le cas pour le DCM : la durée de dégradation diminue avec la cadence du laser de pompe, mais ce n'est pas le cas pour le PM650, la durée de dégradation ne semble pas diminuer avec la cadence du laser de pompe. Cet effet semblerait dépendre du matériau. En particulier, les résultats ci-dessus semblent indiquer que l'accumulation de triplets est plus importante dans le DCM que dans le PM650, ce qui peut être lié par exemple à une durée de vie des états triplets plus importante dans le DCM. Malheureusement, nous n'avons pas trouvé dans la littérature de valeur fiable



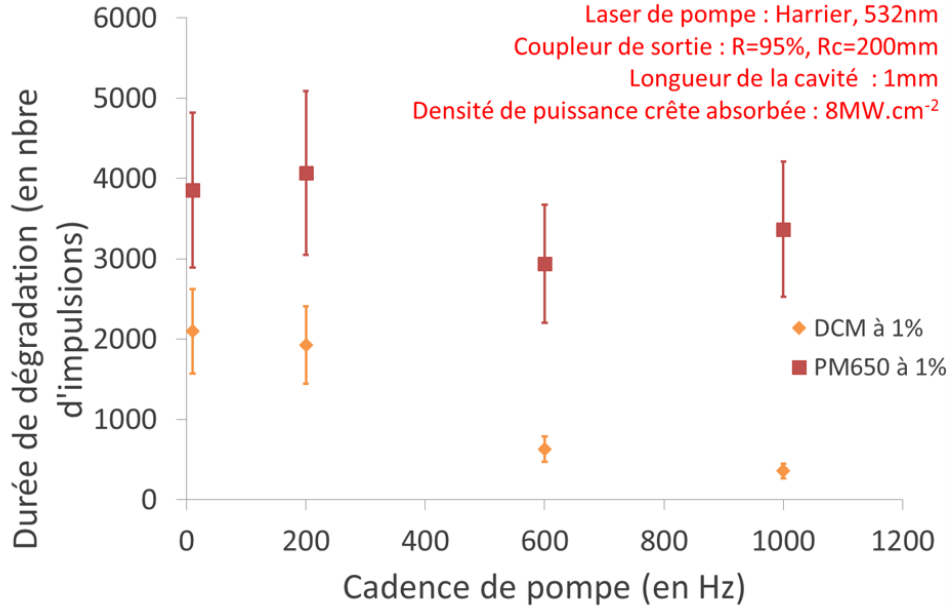


FIGURE 3.9 – VECsOLs DCM et PM650 (1 %) : PMMA ; durée de dégradation en fonction de la cadence du laser de pompe. Laser de pompe : Harrier, 532 nm. Coupleur de sortie : R=95 % à 650 nm, Rc=200 mm. Longueur de la cavité : 1 mm. Densité de puissance crête absorbée :  $8\text{MW.cm}^{-2}$ .

pour la durée de vie des états triplets dans ces matériaux dans une matrice polymère, nous empêchant de confirmer cette hypothèse. Nous pouvons également remarquer que la durée de dégradation est ici plus petite (2 000 impulsions) que celle obtenue dans la Fig.3.5 (10 000 impulsions à une cadence de 200 Hz et avec R=95 %), car la densité de puissance crête est ici 12 fois plus grande.

En réalité, c'est encore un peu plus compliqué : pour que les triplets s'accumulent à chaque impulsion de pompe, encore faut-il en créer un nombre non négligeable à chaque fois. Cela dépend bien sûr de la durée de l'impulsion de pompe. Si la durée d'impulsion est courte, alors très peu de triplets sont créés, et par conséquent l'influence de la cadence est quasiment nulle (du moins à des cadences raisonnables pour nos lasers). Par exemple, avec le laser de pompe Teem Photonics (durée des impulsions de pompe inférieure à 1 ns), les durées de dégradation des VECsOLs PM650 et DCM sont quasiment les mêmes jusqu'à une cadence de pompe de 1 kHz (cadence maximale accessible avec le Teem Photonics), voir Fig.3.10.a. pour le PM650 et Fig.3.10.b. pour le DCM. Nous observons,

### 3.3. Etudes des paramètres ayant une influence sur la photodégradation

pour la même raison, que les dégradations sont plus lentes qu'avec le laser Harrier qui fournit des impulsions plus longues (autour de 25 ns), et qui par conséquent crée plus de triplets. Précisons aussi que ces expériences sont effectuées à densité de puissance crête absorbée égale, ce qui signifie qu'avec le laser Harrier, l'énergie par impulsion est bien plus grande. Comme la durée d'impulsion dans ce dernier cas est plus grande que le temps de vie de fluorescence, une molécule a donc le temps de réaliser plusieurs cycles d'absorption/émission dans une seule impulsion. Il est donc logique que la dégradation soit plus rapide (compté en nombre d'impulsions) avec le laser Harrier même si nous ne tenons pas compte de la responsabilité des états triplets.

Les durées de dégradation que nous avons mesurées expérimentalement pour les deux lasers sont données dans le Tableau 3.3. Dans tous les cas, le laser PM650 a une durée de vie plus longue que le laser DCM (voir précédemment). Avec le laser de pompe Teem Photonics, à une cadence de pompe de 400 Hz, la durée de dégradation est la même qu'à 1 kHz. Avec le laser de pompe Harrier, à une cadence de 400 Hz, la durée de dégradation du laser PM650 est plus courte qu'avec le laser de pompe Teem Photonics.

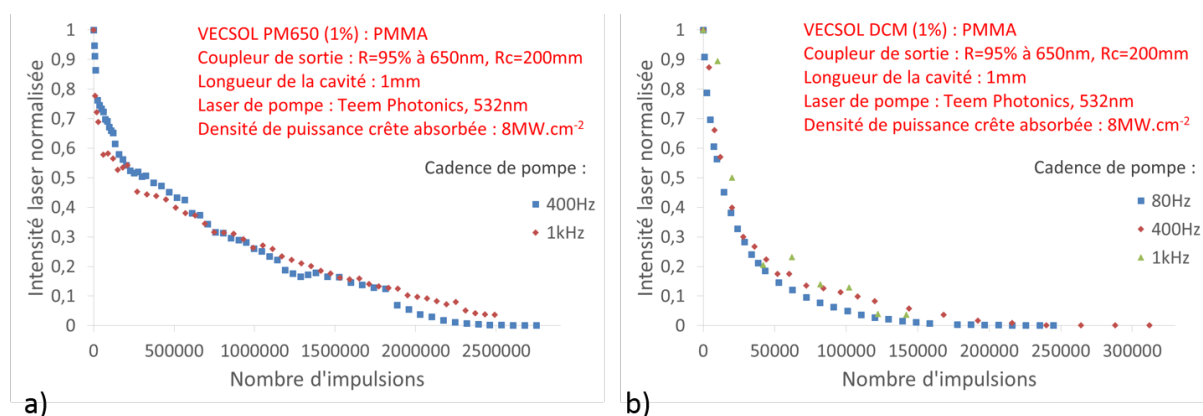


FIGURE 3.10 – Courbes de dégradation : en a) pour le VECSOL PM650 (1 %) : PMMA à 400 Hz et à 1 kHz et en b) pour le VECSOL DCM (1 %) : PMMA à 80 Hz, 400 Hz et 1 kHz. Laser de pompe : Teem Photonics, 532 nm. Coupleur de sortie : R=95 % à 650 nm, Rc=200 mm. Longueur de la cavité : 1 mm. Densité de puissance crête absorbée : 8 MW.cm<sup>-2</sup>.

En conclusion, nous avons mis en évidence l'influence de la cadence du laser sur la dégradation. Dans le DCM et le Rh640, la dégradation en fonction du nombre d'impulsions est considérablement accentuée à forte cadence. Cela prouve que des états de grande durée

	Cadence de pompe (en Hz)	Teem Photonics (0.5 ns)	Harrier (25 ns)
PM650 (1 %) : PMMA	1 kHz	820 534 $\pm 20 \%$	3 369 $\pm 25 \%$
DCM (1 %) : PMMA		26 161 $\pm 20 \%$	361 $\pm 25 \%$
PM650 (1 %) : PMMA	400 Hz	824 210 $\pm 20 \%$	-
DCM (1 %) : PMMA		24 295 $\pm 20 \%$	-

TABLE 3.3 – Durée de dégradation (en nombre d’impulsions) pour les VEC SOLs PM650 et DCM (1 %) : PMMA pompés à 532 nm, à 1 kHz et à 400 Hz. Lasers de pompe : Teem Photonics (durée d’impulsions de 0.5 ns) et Harrier (durée d’impulsions de 25 ns). Coupleur de sortie : R=95 % à 650 nm et Rc=200 mm. Longueur de la cavité : 1 mm. Densité de puissance crête absorbée : 8 MW.cm<sup>-2</sup>.

de vie, responsables (directement ou indirectement) de la photodégradation sont créés et s’accumulent entre chaque impulsion. De plus, nous avons montré que cet effet est bien visible lorsque le laser de pompe a une durée d’impulsion plus grande que la durée de vie de fluorescence (25 ns > 2 ns typiquement pour les fluorophores), mais indétectable pour un laser de pompe dont les impulsions sont plus courtes (0.5 ns < 2 ns). Ces résultats suggèrent que ce sont les états triplets qui sont responsables de cette dépendance avec la cadence, car les données photophysiques typiques connues des triplets ( $k_{ISC} = 10^7$  s<sup>-1</sup>, temps de vie de l’état triplet quelques millisecondes) sont bien en accord avec ces constatations expérimentales.

### 3.4 Etude thermique sur la photodégradation

Dans les lasers inorganiques, les effets thermiques affectent les performances lasers. La question s’est alors naturellement posée pour les lasers organiques sachant que la conductivité du milieu à gain en polymère est bien plus faible que celle des cristaux ou bien des semiconducteurs : pour comparaison, elle est de 0.19 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> pour le PMMA, alors qu’elle est de 14 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> et de 55 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> pour le cristal YAG et le semi-conducteur GaAs respectivement. Si l’énergie de pompe n’est pas assez importante pour

### 3.4. Etude thermique sur la photodégradation

créer une augmentation de la température locale au-dessus de la température de transition vitreuse du polymère, alors nous pourrions néanmoins observer une accélération du phénomène de photodégradation, par exemple via l'activation de certaines réactions chimiques. Par contre, si une augmentation de la température locale au-dessus de la température de transition vitreuse du polymère a lieu, alors l'augmentation du volume libre peut faciliter la diffusion de particules actives responsables de quenching ou de photoblanchiment [Talhavini and Atvars, 1998] [Kytina et al., 2004]. Pour des augmentations de température encore plus importantes, le matériau peut se décomposer et il est possible d'observer une ablation de la matière.

L'influence de la température sur le fonctionnement des lasers organiques est un sujet peu étudié (voir ci-dessous), mais l'importance actuelle de la recherche en direction des lasers organiques solides continus (ou à très haute cadence) ou pompés électriquement rend ce sujet d'étude particulièrement pertinent.

La littérature sur le sujet est donc pour le moment assez rare et limitée en général aux polymères massifs. Nous pouvons citer une étude intéressante sur un laser en MPMMA (pour modified poly(methyl methacrylate)) dopé en Rh6G pompé avec un Nd :YAG à 532 nm, menée par Popov, a par exemple proposé que dans un laser organique solide, la faible dissipation de la chaleur créée par le pompage permettait aux molécules de colorant excitées de bouger dans la matrice solide, des réactions chimiques entre ces molécules et d'autres présentes dans le milieu pouvaient donc avoir lieu et être à l'origine de la photodégradation [Popov, 1998]. L'équipe de Duchowicz a montré qu'avec un taux de répétition du laser de pompe de plus de 10Hz, la chaleur dans le HEMA dopé avec de la Rh6G augmentait de façon rapide. Pour un taux de répétition de 0.5 Hz et à une énergie de pompe de 10 mJ par impulsion, l'augmentation de la température est environ de 1 K, mais selon eux, elle ne serait pas suffisante pour expliquer totalement la photodégradation observée : les réactions entre les molécules à l'état excité converties en radicaux ou triplets et les molécules voisines comme les impuretés ou d'autres groupes de molécules sur la chaîne de polymère seraient plutôt le phénomène prédominant [Duchowicz et al., 2000]. Pons et son équipe ont quant à eux étudié la dissipation de la chaleur dans les lasers organiques en homopolymère MMA ou copolymère MMA :HEMA dopé en Rh6G par une méthode de mesure de lentille thermique<sup>1</sup>. Leurs résultats ont montré que généralement,

---

1. Dans ce cas, une variation de l'indice de réfraction  $\frac{dn}{dT}$  de l'échantillon se produit, créant ainsi un élément optique qui fonctionne comme une lentille appelé lentille thermique (LT). Un faisceau gaussien

la valeur de la diffusivité thermique est indépendante de la composition de la matrice solide et de la technique utilisée pour incorporer les molécules de colorant dans la matrice solide (dissolution ou simple liaison covalente entre les molécules et la matrice). Néanmoins, des photodéformations causées par la viscosité du milieu hôte ont été observées [Pons et al., 2002].

Nous avons donc décidé d'étudier expérimentalement et théoriquement, l'évolution de la température dans le matériau polymère pendant l'effet laser. Tout d'abord, je voudrais informer le lecteur que je n'ai participé qu'à la marge à cette étude et que c'est notre post-doctorant, Zhuang Zhao, qui l'a principalement menée (un article sur le sujet paraîtra dans Optics Express [Zhao et al., 2014]) et que je ne présenterai seulement ses résultats expérimentaux.

Le laser utilisé dans cette étude est un VEC SOL en PMMA dopé à 1 % en masse en Rh640. L'épaisseur du film de colorant est de 18  $\mu\text{m}$ . Le coupleur de sortie est un miroir concave de 200 mm de rayon de courbure et de coefficient de réflexion de 98 % entre 600-680 nm. La « configuration habituelle » du VEC SOL a été légèrement modifiée pour pouvoir mesurer la température de la zone pompée en même temps que l'effet laser : une lame en ZnSe a été placée à 45° par rapport à la direction du faisceau laser, elle sert à transmettre les rayons IR vers la caméra ( $T > 90$  % pour des longueurs d'onde entre 8 et 12  $\mu\text{m}$ ) et à réfléchir le faisceau laser ( $R > 99$  %) vers le coupleur de sortie pour assurer son retour en phase dans la cavité, voir Fig.3.11. Le pompage est assuré par le laser Harrier. Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante, dans l'air et sans encapsulation.

Le laser de pompe est focalisé sur la couche active sur un diamètre de 300  $\mu\text{m}$ , voir Fig.3.12.a. Cette dernière absorbe 80 % de l'intensité de pompe. La détection du rayonnement émis par la zone pompée se fait à l'aide d'une caméra thermique FLIR A320, imageant les rayons IR entre 8 et 12  $\mu\text{m}$  grâce à un objectif en germanium. Sur notre montage, nous avons rajouté une lentille en germanium de 25 mm de distance focale afin de créer un « microscope simplifié ». La résolution spatiale de ce système a été mesurée en utilisant un objet chaud observé à travers une fente de 8  $\mu\text{m}$ . Elle est de 35  $\mu\text{m}$ .

---

$TEM_{00}$  qui se propage à travers la LT sera perturbé : il s'élargit et l'intensité en son centre diminuera ou augmentera suivant le signe de  $\frac{dn}{dT}$ . En mesurant cette intensité en champ lointain, c'est-à-dire loin du waist, les propriétés thermo-optique de l'échantillon peuvent être obtenues. Cette technique est connue pour mesurer les propriétés de la LT telles que sa diffusivité thermique [Baesso et al., 1992].

### 3.4. Etude thermique sur la photodégradation

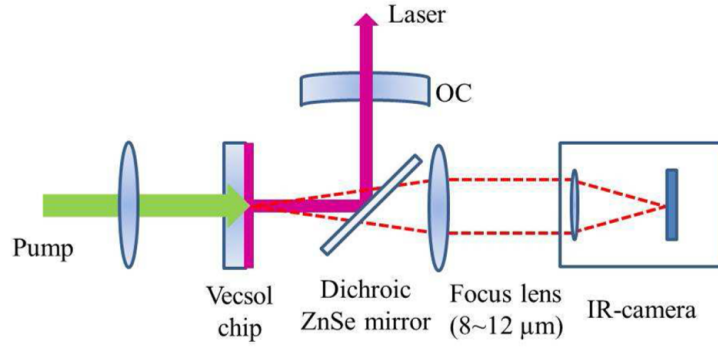


FIGURE 3.11 – Schéma du dispositif expérimental pour l'étude thermique dans un VEC-SOL Rh640 (1 %) : PMMA.

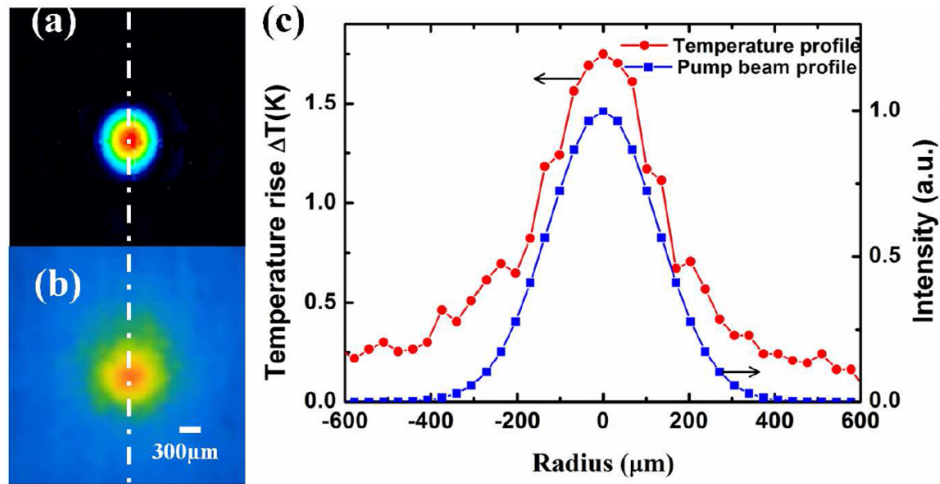


FIGURE 3.12 – Comparaison entre le profil du faisceau de pompe et celui de la température au niveau de la couche active : a) image du faisceau de pompe, b) image thermique de la zone pompée, et c) température détectée sur la zone pompée (le faisceau de pompe gaussien a un diamètre de 300  $\mu\text{m}$  environ).

La caméra thermique prend 7 images par seconde : la température affichée est donc une température moyenne de la surface pompée. L'émissivité  $\epsilon$  de l'échantillon a été également mesurée en le plaçant dans un four dont la température est connue, puis en cherchant pour quelle valeur de  $\epsilon$ , nous mesurons à la caméra la même température pour l'échantillon et le four. Nous trouvons  $\epsilon = 0.95 \pm 0.01$ . Une image thermique de la surface est présentée en Fig. 3.12.b. Elle a été obtenue pour une énergie de pompe de 40  $\mu\text{J}$ , soit environ 4 fois

l'énergie seuil d'émission laser qui est de  $11 \mu\text{J}$  et à une cadence du laser de pompe fixée à 1 kHz. Le profil en température montré en Fig.3.12.c. a été obtenu après 10 s d'exposition et une augmentation en température d'environ  $1.8 \text{ K} \pm 0.1 \text{ K}$  a pu être constatée au tout début de la dégradation. Nous pouvons aussi remarquer que l'augmentation de la température dans le matériau s'étend un peu au-delà de la surface occupée par le faisceau de pompe.

La Fig.3.13.a. résume plusieurs informations : l'évolution de la température au centre de la zone pompée, l'absorbance de la pompe par le milieu et l'énergie de sortie du laser en fonction du temps. Nous observons pour commencer une légère augmentation de la température d'environ 1.7 K (tout début de la courbe (a), plus claire sur la courbe (b) où nous avons « zoomé » sur toutes les premières impulsions). Ensuite, la diminution de la température est liée à la diminution de l'absorbance du faisceau de pompe par le milieu à cause du photoblanchiment. Nous n'avons pas observé d'augmentation de la température en présence et en l'absence de l'effet laser (correspondant à un faisceau laser bloqué dans la cavité). La petite augmentation de température citée juste au-dessus suggère que le rôle de la température dans la photodégradation est minime : elle correspond à une augmentation de 1.8 K, mais cette valeur ne permet pas d'approcher la température de transition vitreuse du PMMA qui est aux alentours de  $100^\circ\text{C}$ .

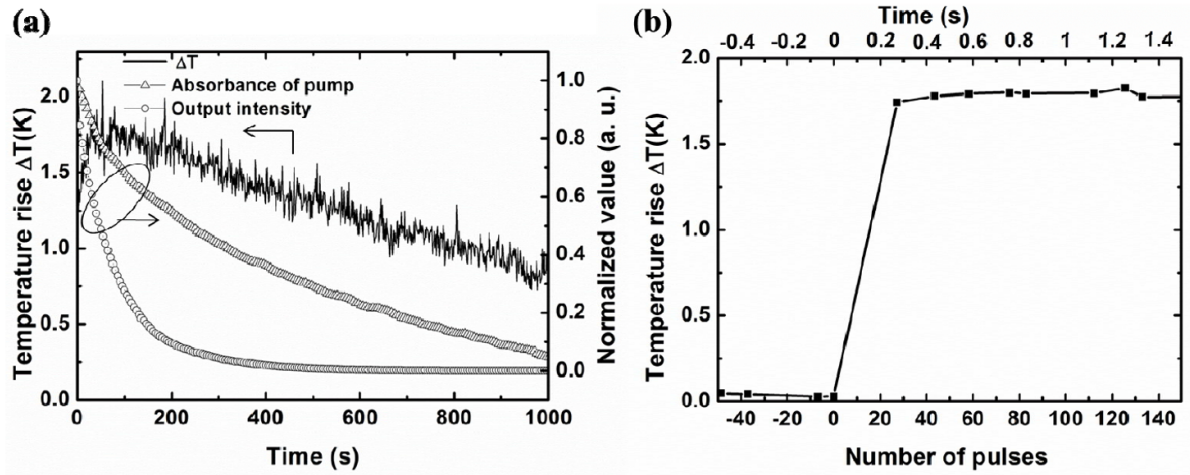


FIGURE 3.13 – a) Evolution de la température au centre de la zone pompée (en trait plein), de l'absorbance de la pompe (en triangle) et de l'énergie de sortie (en rond) en fonction du temps et b) évolution de la température en fonction du nombre d'impulsion. Données obtenues pour des impulsions à  $40 \mu\text{J}$  et à une cadence de 100 Hz.



### 3.5. La dégradation vue par microscope optique

Une étude de l'évolution de l'augmentation de la température en fonction de l'énergie de pompe apportée a été menée, voir Fig.3.14.a. Elle est de 2.5 K pour une énergie de pompe de 60  $\mu\text{J}$ . Si nous regardons cette augmentation en fonction de la cadence du laser de pompe, nous constatons que la température moyenne au centre du spot laser augmente également avec la cadence, voir Fig.3.14.b.

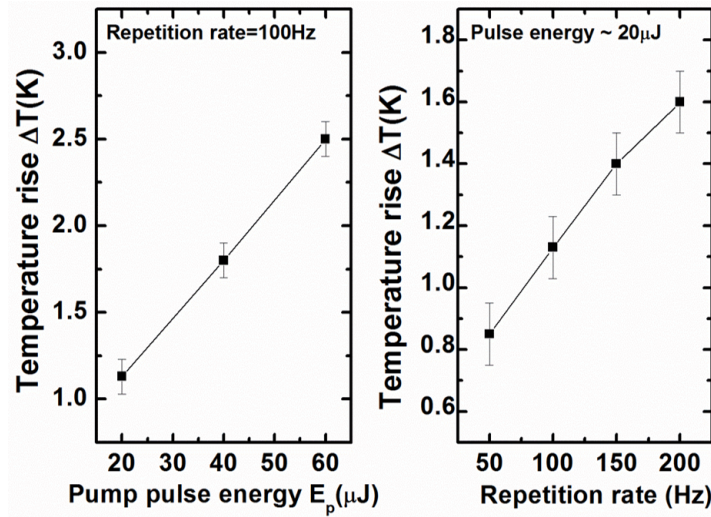


FIGURE 3.14 – Evolution de la température a) en fonction de l'énergie de l'impulsion de pompe pour une cadence de pompe de 100 Hz et b) en fonction de la cadence du laser de pompe pour une énergie de pompe de 20  $\mu\text{J}$ .

La conclusion de ces expériences est que même s'il y a une augmentation de la température, elle reste cependant petite (quelques degrés) devant la température de transition vitreuse du PMMA (100 °C), et elle peut probablement être considérée comme étant sans impact sur le phénomène de photodégradation dans les VEC SOLs.

## 3.5 La dégradation vue par microscope optique

Nous proposons dans ce paragraphe de suivre en temps réel, l'évolution de la surface de la zone pompée et la forme du faisceau laser pendant la dégradation pour deux matériaux : le PM650 et le DCM. Cette étude nous semble intéressante, car nous observons une décoloration de la zone pompée après dégradation (Fig.3.15). Que se passe-t-il exactement pendant la photodégradation ? Est-ce que le photoblanchiment apparaît tout



de suite ou au bout de combien d'impulsions laser ? Une observation importante est le changement dans la forme du faisceau laser pendant la dégradation. Quand est-ce que cette modification apparaît ? D'où vient-elle ? Ce sont à ces questions, rarement posées, car pour certaines spécifiques aux lasers, que nous allons maintenant tenter de répondre.

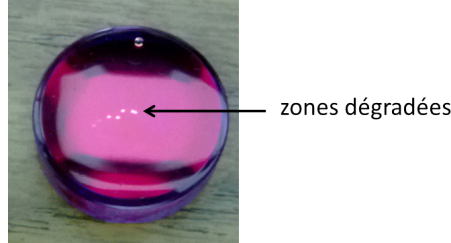


FIGURE 3.15 – Surface d'un échantillon de PM650 (1 %) : PMMA. Les tâches blanches sont les zones dégradées par le laser de pompe (Teem Photonics, 532 nm, 1 kHz et pour une densité de puissance crête absorbée de  $8 \text{ MW.cm}^{-2}$ ).

### 3.5.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental comporte plusieurs parties, présentées en Fig.3.16.

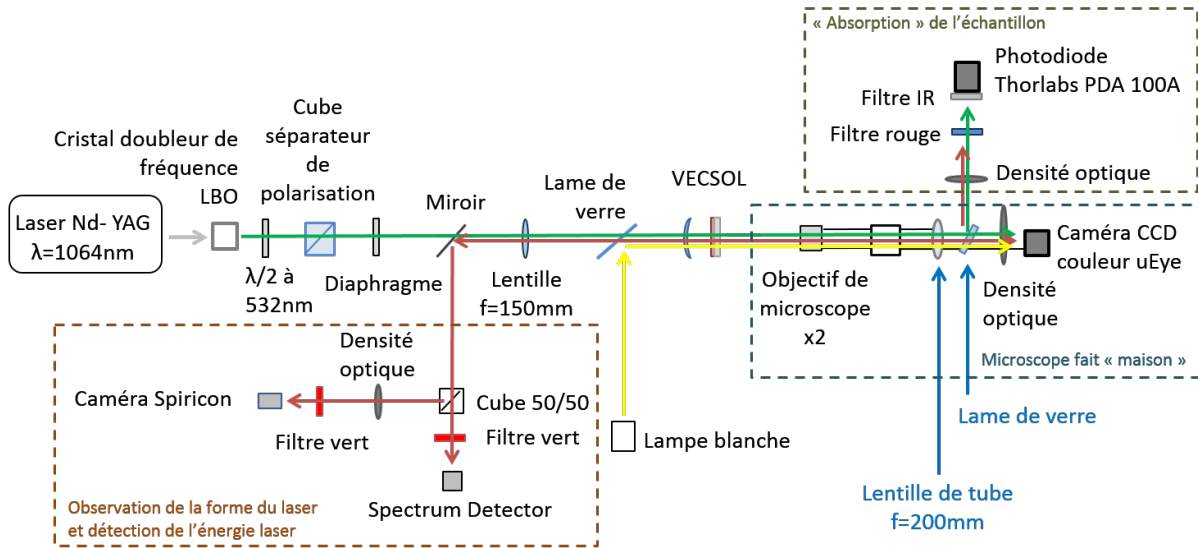


FIGURE 3.16 – Vue schématique du banc de mesure ayant servi pour le suivi de la dégradation du laser en temps réel.

### 3.5. La dégradation vue par microscope optique

Tout d’abord, la cavité laser est un VEC SOL de 1 mm de long utilisant un coupleur de sortie de coefficient de réflexion de 95 % à 650 nm et de 200 mm de rayon de courbure. Pour les différentes expériences, nous nous sommes toujours placés dans les conditions de sorte à ce que la densité de puissance crête absorbée par l’échantillon soit de  $8 \text{ MW.cm}^{-2}$ . Le pompage s’effectue avec le Teem Photonics dont la fréquence émise a été doublée avec le cristal LBO pour pouvoir travailler à 532 nm, une longueur d’onde absorbée par les molécules de colorant. Le VEC SOL est monté « à l’envers », c’est-à-dire que nous pompons à travers le coupleur de sortie concave. Dans cette configuration, nous pouvons donc installer un système optique d’imagerie (microscope « fait maison ») permettant d’observer en temps réel la surface du matériau organique pendant la dégradation. C’est l’ensemble optique à droite sur la Fig.3.16. L’originalité de notre système est de combiner cette observation « in-situ » avec un contrôle simultané de la puissance laser (pour suivre classiquement la dégradation) et une imagerie en champ lointain du faisceau laser lui-même.

Pour cela, un miroir à 45 degrés est installé avant la lentille de focalisation de la pompe ( $f=150 \text{ mm}$ ). C’est un miroir identique à ceux servant de support pour le film de colorant : son but est de réfléchir le faisceau laser vers le cube 50/50 afin de mesurer d’une part, l’énergie en sortie du VEC SOL avec un détecteur (Spectrum Detector) dont la plage de détection en énergie s’étend de  $2 \mu\text{J}$  à une dizaine de pico joules (ce qui nous convient bien, car nous pouvons avoir de très faibles énergies en sortie du laser) et d’autre part, de suivre l’évolution de la forme du faisceau laser en temps réel avec la caméra Spiricon (caméra spécialisée dans l’analyse de faisceau laser), voir l’encadré en pointillé orange en bas à gauche sur la Fig.3.16.

Comme il est difficile d’observer la zone dégradée avec un éclairage coaxial en réflexion à cause des propriétés de transmission et de réflexion du miroir de dépôt, l’éclairage se fait donc par transmission. Pour cela, une lame de verre a été insérée sur le chemin du faisceau laser comme le montre le schéma du dispositif. L’objectif du microscope est un objectif de marque Mitutoyo à grande distance de travail dont le grossissement est de 2 avec une lentille de tube de 200 mm. L’image de la surface de l’échantillon est focalisée sur une caméra uEye située en bout de tube. L’ensemble microscope et caméra nous permet d’imager une zone de  $1689 \mu\text{m}$  sur  $2244 \mu\text{m}$  suffisamment grande pour nos expériences, car le diamètre du faisceau de pompe est de l’ordre d’une centaine de microns. Par ailleurs, nous avons trouvé intéressant de mesurer en même temps l’absorption de l’échantillon en

relevant l'énergie du faisceau de pompe transmis à travers l'échantillon. Pour ce faire, une lame de verre a été placée dans le microscope afin de réfléchir une partie du faisceau de pompe vers une photodiode (Thorlabs, PDA 100A). Des filtres absorbant les longueurs d'onde transmises non nécessaires (IR et rouge) sont utilisées, voir encadré en vert en haut à droite de la Fig.3.16.

Pour résumer, avec ce dispositif assez complet, nous pouvons observer en temps réel, pendant que le laser fonctionne, quatre paramètres : la forme du faisceau laser, l'état de la surface de la zone pompée, l'énergie en sortie du laser et l'absorption de l'échantillon.

### 3.5.2 VEC SOL PM650 (1 %) : PMMA

Une dégradation du VEC SOL PM650 (1 %) : PMMA a été réalisée avec le dispositif expérimental présenté ci-dessus à une cadence de pompe de 400 Hz. Nous avons représenté sur la Fig.3.17, la courbe de dégradation en précisant la forme du faisceau de pompe et l'état de la surface au bout d'un certain nombre d'impulsions de pompe qui marquent des changements.

Au début, nous partons d'un faisceau de pompe bien  $TEM_{00}$  et d'une surface de l'échantillon qui n'a pas photoblanchie. Puis, un premier photoblanchiment apparaît au bout de 30 s de pompage, soit au bout de 12 000 impulsions de pompe, mais pour ce temps là, le faisceau laser n'a pas encore changé de forme. Ensuite, au bout de 5 min de pompage, le faisceau laser commence à ne plus être tout à fait rond : le laser est moins intense au centre et l'est plus en périphérie, car les molécules centrales se sont dégradées. A partir de ce moment, le laser ressemble de plus en plus à un anneau jusqu'à ne plus laser du tout et la zone pompée perd de plus en plus sa couleur initiale jusqu'à devenir incolore. La transmission de la pompe (dans une unité arbitraire) à travers l'échantillon pendant la dégradation est présentée en Fig.3.18. Nous observons qu'elle augmente au cours du temps, car la dégradation fait que les molécules actives sont de moins en moins nombreuses. Cependant, nous n'observons pas de changements brusques liés à une modification de la forme du faisceau laser ou de l'état de la surface par exemple.

### 3.5. La dégradation vue par microscope optique

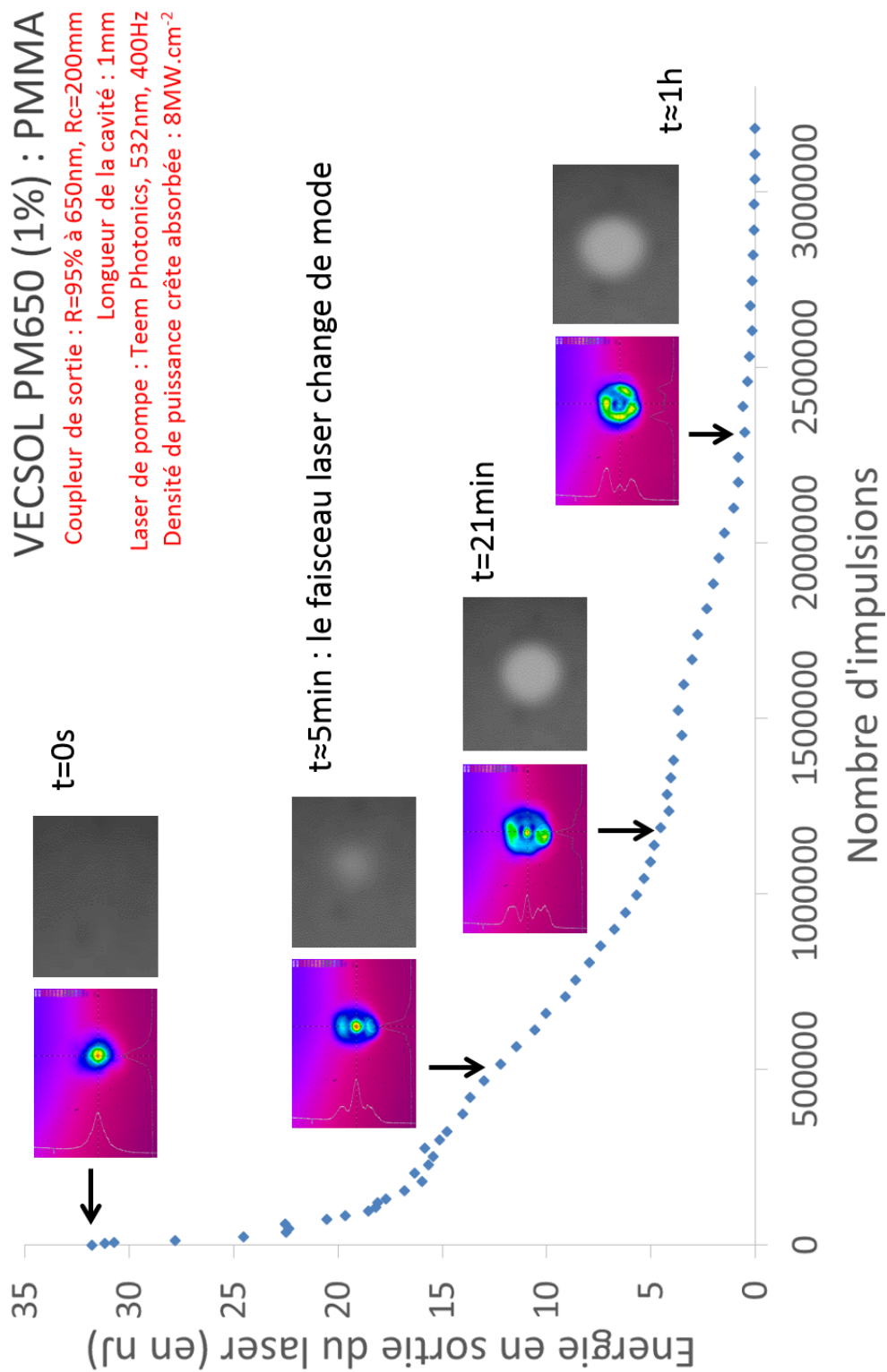


FIGURE 3.17 – Evolution du photoblanchiment et de la forme du faisceau laser, VECOSOL PM650 (1 %) : PMMA. Laser de pompe : Teem Photonics, 532 nm, 400 Hz. Coupleur de sortie :  $R=95\%$ ,  $R_c=200\text{ mm}$ . Longueur de la cavité : 1 mm. Densité de puissance crête absorbée :  $8\text{ MW.cm}^{-2}$ .

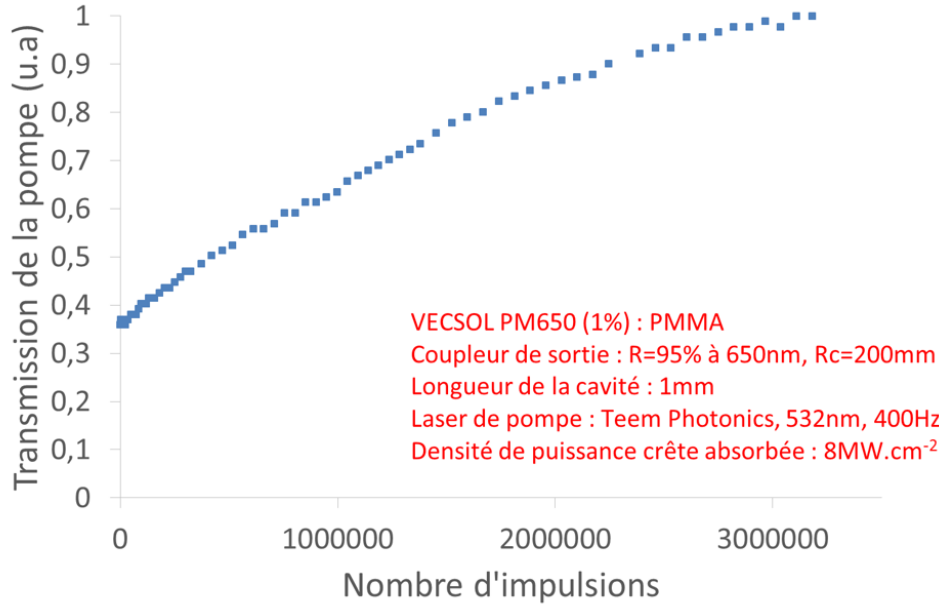


FIGURE 3.18 – Transmission du laser de pompe Teem Photonics (532 nm, 400 Hz) lors de la dégradation du VEC SOL PM650 (1 %) : PMMA. Coupleur de sortie : R=95 %, Rc=200 mm. Longueur de la cavité : 1 mm. Densité de puissance crête absorbée : 8 MW.cm<sup>-2</sup>. Transmission dans une unité arbitraire.

### 3.5.3 VEC SOL DCM (1 %) : PMMA

Par ailleurs, une même expérience a été réalisée, mais avec un VEC SOL DCM (1 %) : PMMA dégradé à une cadence de 400 Hz. La courbe de dégradation avec une illustration de la forme du laser et de l'état d'avancement du photoblanchiment est présentée en Fig.3.20.

La première apparition du photoblanchiment se passe plus tôt que pour le PM650 (nous pouvons nous y attendre, car nous savons que les lasers DCM ont une durée de dégradation plus petite que ceux en PM650). Elle survient au bout de 20 s de pompage, soit au bout de 8 000 impulsions. La forme du faisceau laser commence à devenir annulaire au bout de 30 s soit 12 000 impulsions. Puis, de façon identique au VEC SOL PM650, le laser perd de son intensité au centre et lase sur la périphérie, et le photoblanchiment cause la décoloration de la zone pompée. La transmission de la pompe (en unité arbitraire) est présentée en Fig.3.19. Nous pouvons observer qu'elle croît au cours du temps pour les mêmes raisons

### 3.5. La dégradation vue par microscope optique

que nous avons données ci-dessus dans le cas de la dégradation du VEC SOL PM650 bien qu'il y ait quelques variations, mais elles ne sont pas significatives : nous avons effectuées d'autres dégradations pour lesquelles nous les avons pas retrouvées.

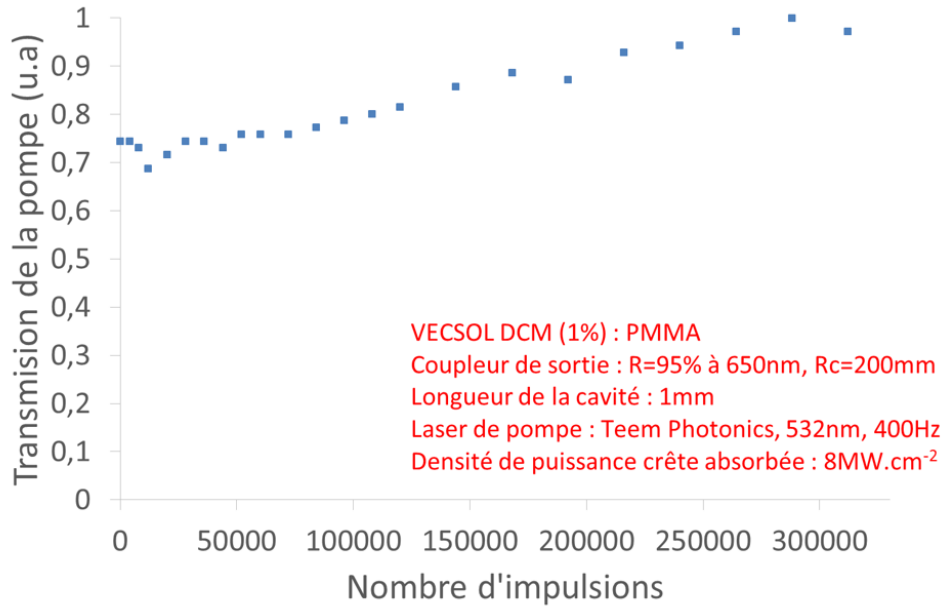


FIGURE 3.19 – Transmission du laser de pompe Teem Photonics (532 nm, 400 Hz) lors de la dégradation du VEC SOL DCM (1 %) : PMMA. Coupleur de sortie : R=95 %, Rc=200 mm. Longueur de la cavité : 1 mm. Densité de puissance crête absorbée : 8 MW.cm<sup>-2</sup>. Transmission dans une unité arbitraire.

D'un point de vue pratique, disposer d'un faisceau gaussien limité par la diffraction (dont le paramètre  $M^2$  vaut 1) est très important. Il est donc utile de savoir qu'au cours du temps, le faisceau perdra non seulement en intensité, mais également en qualité de faisceau. Ainsi, au lieu de définir arbitrairement un niveau seuil pour la dégradation (valeur à 90 %, 50 %, 36 % du maximum par exemple), nous pourrions décider de donner la valeur pour laquelle le paramètre  $M^2$  devient supérieur à telle valeur fixée par l'application. En général, puisque la stabilité en intensité est également importante, il faudra simplement veiller à ce que la qualité de faisceau reste constante sur la plage de variation tolérée pour l'intensité laser. Nous constatons que le faisceau cesse d'être gaussien quand l'intensité descend en dessous de 50 % environ de la valeur initiale. Par conséquent, si nous accordons une plage de variation de 10 % seulement, la qualité de faisceau reste limitée par diffraction.

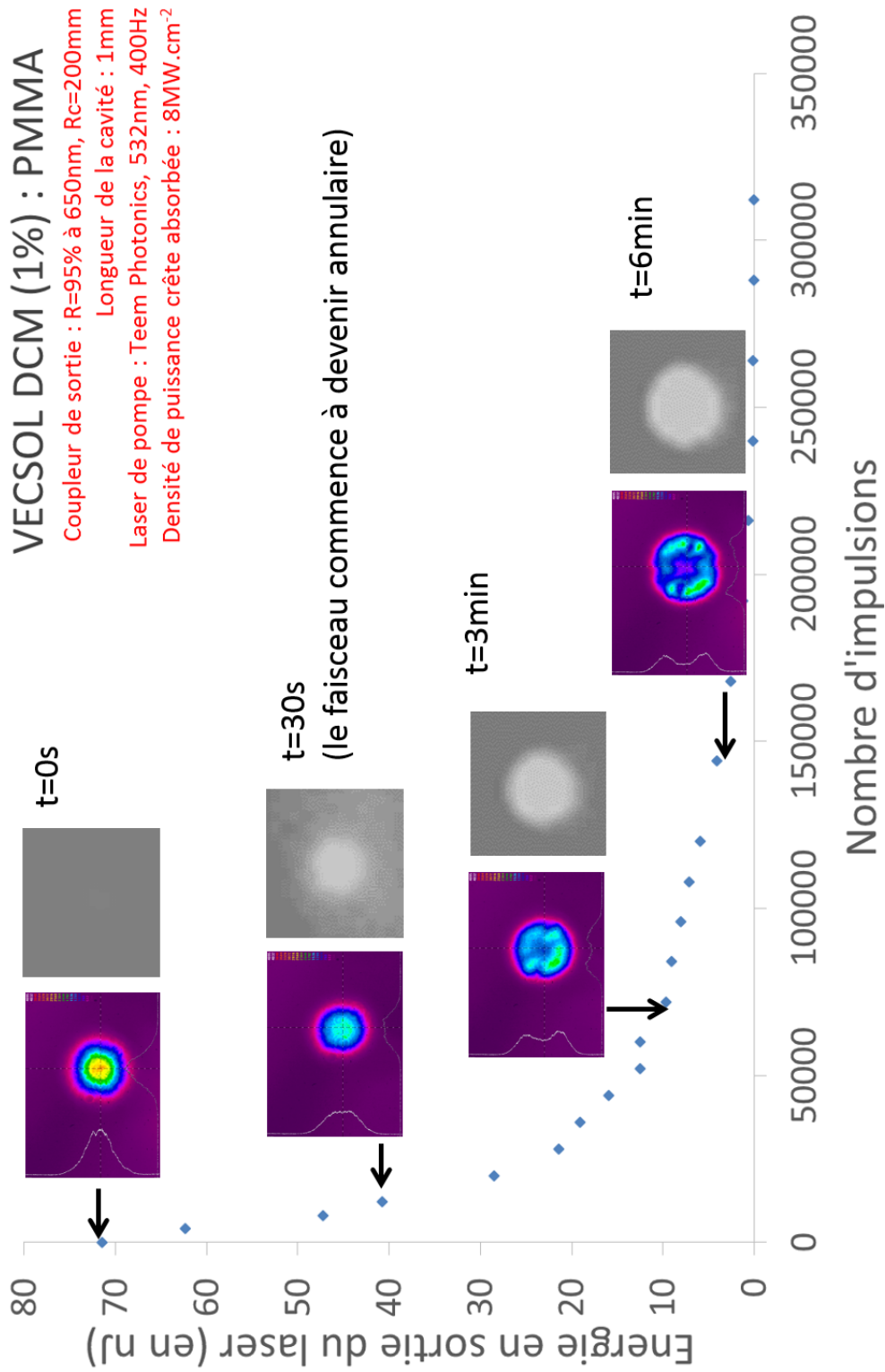


FIGURE 3.20 – Evolution du photoblanchiment et de la forme du faisceau laser, VEC SOL DCM (1 %) : PMMA. Laser de pompe : Teem Photonics, 532 nm, 400 Hz. Coupleur de sortie : R=95 %, Rc=200 mm. Longueur de la cavité : 1 mm. Densité de puissance crête absorbée : 8 MW.cm<sup>-2</sup>.

#### 3.5.4 Discussion

Cette particularité qu'ont les lasers organiques solides de ne pas avoir des intensités (et donc des courbes de dégradation) très reproductibles est une signature du fait que les processus photophysiques et chimiques qui entrent en jeu lors de la photodégradation sont nombreux, variés et complexes. Ce point a déjà été mentionnée par Popov au cours d'une étude de dégradation suivie d'une observation au microscope de la zone dégradée d'un laser en MPMMA (PMMA modifié) massif dopé en Rh6G [Popov, 1998]. Cette étude est la seule à notre connaissance avec imagerie sur la zone photoblanchie par le laser de pompe. L'article est intéressant, mais ses explications sur les raisons du photoblanchiment sont purement thermiques bien qu'aucune mesure de température n'a été relevée. Voyons ce que son expérience peut nous apporter de plus sur la connaissance des processus de photodégradation. Son étude a consisté à dégrader le laser en pompant avec un laser Nd :YAG doublé, d'une durée d'impulsion de 8 ns, à une densité de puissance de  $1 \text{ MW.cm}^{-2}$  et avec deux cadences de pompe : 4 Hz et 10 Hz. Tout d'abord, par rapport à nos conditions de travail, nous pouvons noter que le laser diffère : notre laser est organique en couche mince, tandis que le sien est un laser organique massif. Par conséquent, les mécanismes de photodégradation mis en jeu pourraient être différents dans les deux cas. De plus, il travaille avec une densité de puissance plus faible que la notre. Plusieurs observations ont pu être faites. Premièrement, il a noté que l'efficacité de conversion décroissait plus vite à 10 Hz qu'à 4 Hz. C'est aussi notre cas lorsque nous pompons avec des durées d'impulsions longues comme 20 ns (et 8 ns serait une durée d'impulsion assez longue). Cependant, l'explication du photoblanchiment fournie par l'auteur n'est pas due aux triplets, mais est purement thermique. L'accumulation de la chaleur au niveau de la zone pompée est plus grande à 10 Hz qu'à 4 Hz et serait responsable d'une mobilité plus grande des molécules de colorant, et donc d'une probabilité plus importante pour des réactions qui détruiraient les molécules de se réaliser. Le microscope révèle la présence de carbone sur la surface de la zone dégradée. L'auteur explique que la chaleur accumulée peut servir à casser certaines liaisons hydrogènes dans le polymère avant que la chaleur ne se soit totalement dissipée vers l'extérieur de la zone de pompage, c'est ce qui expliquerait la formation de carbone à la surface de l'échantillon. Sur la couche inférieure examinée au microscope, il y a également une modification de l'aspect initial du matériau, mais à cette profondeur, la chaleur n'est pas assez élevée pour casser des liaisons, elle peut néanmoins ramolir le polymère (melting temperature). La densité locale est alors modifiée. Ce changement de



densité optique pourrait être expliqué par une diffusion des molécules de colorant sous un gradient de température causé par une faible dissipation de la chaleur. Ces diffusions sans réactions chimiques avec les autres molécules contribuent à une augmentation de la concentration en colorant autour de la zone pompée. L'augmentation de la chaleur peut être par ailleurs responsable d'une augmentation de la distance entre les chaînes de polymères. Les molécules de colorant ont donc plus de chance de se faufiler dans ces espaces vides et d'interagir avec d'autres molécules qui sont également dans le même cas, conduisant alors à leur destruction. L'explication concernant la migration des molécules vers les régions autour de la zone pompée est très intéressante, mais il est très peu probable que ce soit notre cas, car nous avons vu que l'augmentation de la température dans les VECsOLs était négligeable. Le faisceau qui devient annulaire au cours de la dégradation est probablement simplement la conséquence de la destruction des molécules par la photodégradation.

Sur notre étude de dégradation, les points communs pour les deux matériaux sont :

- un photoblanchiment qui apparaît avant le changement de mode du faisceau laser.
- un changement de mode qui apparaît à peu près au moment où l'intensité laser initiale est diminuée de moitié.

Ce qui les différencie est la durée de dégradation : sans aucun doute, le PM650 a une durée de dégradation « globale » plus grande que le DCM, puisque dans ces conditions de fonctionnement avec le laser de pompe Teem Photonics, à 532 nm, à 400 Hz et avec une densité de puissance crête absorbée de  $8 \text{ MW.cm}^{-2}$ , la durée de dégradation est de 600 000 impulsions (ou 25 min) pour le PM650 et 25 000 impulsions (ou 1 min) pour le DCM. Le mot « global » est ici utilisé pour désigner la durée de dégradation obtenue avec un ajustement de la courbe de dégradation par une fonction exponentielle simple. Cependant, ce n'est pas la fonction la mieux adaptée comme nous pouvons le voir sur la Fig.3.21.

Une fonction exponentielle double donne un meilleur ajustement, voir Fig.3.22. Dans la littérature, une explication est proposée. Pour des concentrations en colorant importantes dans le polymère, c'est-à-dire pour que la distance intramoléculaire soit assez faible pour autoriser une part substantielle d'interaction entre les molécules telle est le cas pour une concentration de 1 %, les molécules ne peuvent plus être considérées comme isolées. L'intensité de fluorescence en fonction du temps pour les hautes concentrations fait apparaître deux comportements (et donc deux exponentielles) : un premier lié à la présence d'interactions intermoléculaires (à haute concentration), puis un second lié aux molécules isolées

### 3.5. La dégradation vue par microscope optique

(à faible concentration) [Talhavini and Atvars, 1998]. Pour vérifier cette hypothèse, nous pourrions par exemple dégrader des échantillons à différentes concentrations en colorant dans le PMMA et calculer pour chaque cas, la durée de dégradation. Si elle est juste alors pour de faibles concentrations, nous devrions pouvoir ajuster la courbe de dégradation simplement avec une exponentielle simple. Ces expériences n'ont pas encore été réalisées, mais pourraient devenir une étude dans les perspectives.

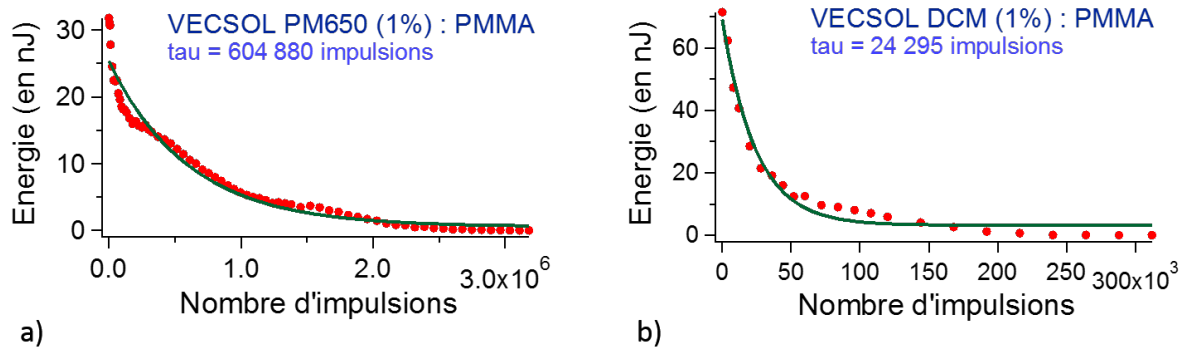


FIGURE 3.21 – Courbes de dégradation des VECsOLs a) PM650 et b) DCM (1%) : PMMA ajustées avec une fonction exponentielle simple.

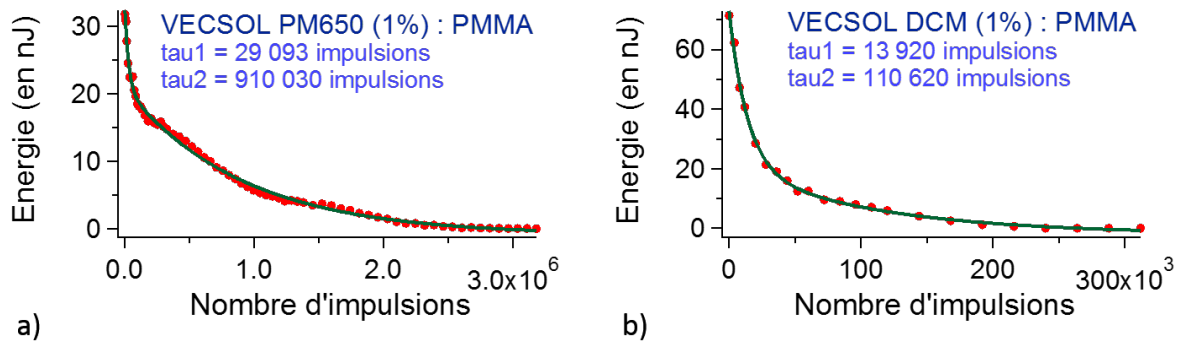


FIGURE 3.22 – Courbes de dégradation des VECsOLs a) PM650 et b) DCM (1%) : PMMA ajustées avec une fonction exponentielle double.

### 3.6 Conclusions

En conclusion de cette étude sur la photodégradation des VEC SOLs, nous avons montré plusieurs points intéressants :

- les effets thermiques, dans nos conditions expérimentales, sont limités. Il est probable qu'ils ne constituent pas un paramètre crucial influençant la dégradation de façon importante.
- le rôle des états triplets est quant à lui capital. Nous avons montré l'influence de la durée des impulsions et de la cadence du laser de pompe sur la vitesse de photoblanchiment des molécules organiques en configuration laser, et montré que des espèces à longue durée de vie, créées à partir de l'état singulet avec un faible taux étaient responsables en partie de la photodégradation. Il est très probable que ces espèces soient des états triplets.
- un autre point intéressant concerne l'influence, rarement mise en évidence, de la puissance laser intracavité (à puissance de pompe constante). Notre géométrie VEC SOL nous permet de le faire, car il est facile de changer la puissance intracavité toutes choses égales par ailleurs. Nous avons ainsi montré que le laser fonctionne plus longtemps quand la puissance intracavité est forte. L'interprétation est la suivante : l'émission stimulée permet de favoriser le retour à l'état fondamental des molécules excitées dans le niveau  $S_1$ , au détriment d'autres canaux délétères pour la durée de vie des molécules que sont le passage vers les états triplets ou vers des états excités d'énergie supérieure. Un point intéressant concerne la similarité des tendances observées quand nous faisons l'expérience avec un laser à impulsions courtes (0.5 ns) ou longues (25 ns) devant le temps de vie de fluorescence (environ 2 ns). Cela suggère que les mécanismes en concurrence avec l'émission stimulée ne sont pas uniquement des croisements intersystèmes vers les états triplets, mais sont aussi des phénomènes rapides qui ne dépendraient que de la puissance crête (absorption dans les états excités supérieurs  $n>1$  par exemple). Cela dit, des investigations plus poussées (et des expériences complémentaires d'analyse des produits de photodégradation) sont nécessaires avant de conclure à une origine de la photodégradation n'impliquant pas directement des états triplets.
- enfin, nous avons montré que la photodégradation ne se résumait pas uniquement à une diminution de la puissance laser fournie avec le temps, mais se manifestait aussi

### 3.6. *Conclusions*

par un changement de géométrie du faisceau laser en sortie. Le blanchiment des molécules se fait principalement aux endroits de plus forte intensité de pompe (au centre du faisceau laser), conduisant progressivement à un gain plus faible dans la partie centrale du faisceau. Le faisceau devient alors annulaire, et nous avons corrélié ce changement d'allure avec la mesure de la dégradation et l'observation optique de la zone blanchie.

### CHAPITRE 3. *Dégradation des lasers organiques solides*

# Chapitre 4

## Polarisation dans les lasers organiques solides

Pour de nombreuses applications, il est nécessaire d’avoir un laser polarisé. Par exemple, une polarisation rectiligne est recherchée si le laser est impliqué dans une conversion de fréquence en optique non linéaire ou si le laser doit être couplé à un autre laser par polarisation, tandis que pour les lasers de puissance qui sont devenus un sujet important pour le micro-usinage laser, une polarisation cylindrique, c’est-à-dire un état de polarisation avec une symétrie cylindrique par rapport au centre du faisceau, est demandée surtout depuis qu’il a été établi que l’efficacité du processus laser pouvait être augmentée de façon significative en utilisant cet état de polarisation [[Niziev and Nesterov, 1999](#)]. Plusieurs techniques ont été proposées pour réaliser ce type de faisceau soit directement (intracavité), soit en ajoutant des éléments extracavités en partant de lasers polarisés rectilignement [[Weber et al., 2011](#)]. Le contrôle de la polarisation des lasers est donc une affaire essentielle.

La question de la polarisation des lasers organiques a été abordée assez exhaustivement pour les lasers à colorant liquides, mais très peu étudiée dans les lasers à colorant solides ou les lasers à semiconducteurs organiques. Il existe cependant une littérature abondante concernant la polarisation de la fluorescence d’émetteurs organiques en phase liquide ou solide, car la polarisation de la fluorescence est une technique d’analyse très souvent employée dans le domaine de la biophotonique. Il a donc été naturelle d’aborder cette étude en tachant de comparer le comportement de plusieurs colorants laser en film solide

sous le seuil laser (régime de fluorescence) et au-dessus. L'architecture laser du VEC SOL présentée dans le premier chapitre est une structure idéale pour étudier la polarisation des lasers organiques, car le résonateur laser lui-même n'apporte aucune sélectivité pour une polarisation donnée en raison de sa parfaite symétrie de révolution. Ce n'est pas le cas des résonateurs à base de modes guidés en particulier, qu'ils soient de type « DFB » ou bien de type microrésonateurs à modes de galerie qui tendent à privilégier l'oscillation selon une polarisation dépendant de manière souvent prédominante de la géométrie de la cavité [Gozhyk, 2012].

Le chapitre est organisé en trois parties. Tout d'abord, nous aborderons la polarisation dans les lasers inorganiques pour comprendre quels sont les facteurs qui rendent ces lasers polarisés. Puis afin de comprendre la polarisation dans les lasers organiques (l'émission stimulée démarre avec l'émission spontanée), nous commencerons par une étude de la polarisation de la fluorescence de trois molécules que nous utilisons pour la fabrication des VEC SOLs. Nous verrons quels sont les éléments qui peuvent causer sa dépolarisation. Enfin, nous terminerons par des mesures de polarisation en laser dans différentes situations et nous essayerons d'interpréter les résultats.

## 4.1 La polarisation des lasers inorganiques

Dès les années 60, de nombreux travaux sur la polarisation des lasers de toutes sortes ont été réalisés, car il s'agit d'un problème délicat surtout dans les situations où le milieu actif est isotrope tel que dans les lasers à gaz ou les lasers à semiconducteurs pour lesquels l'émission est souvent totalement polarisée, alors que la cavité ne comprend pas d'éléments polarisant et que le milieu actif est réputé isotrope. Avant d'étudier la polarisation dans les lasers organiques, examinons les paramètres qui régissent habituellement la polarisation d'un laser. Celle-ci est généralement fixée par le milieu à gain et par la cavité.

### 4.1.1 Lasers dont l'émission est naturellement polarisée

L'émission laser est polarisée rectilignement si le gain est naturellement anisotrope. C'est ce qui se produit dans la plupart des cristaux biréfringents qui présentent un spectre de gain dépendant de la polarisation. Après plusieurs allers-retours dans la cavité, l'oscillation laser s'établit forcément selon une des polarisations propres du cristal correspondant

#### 4.1. La polarisation des lasers inorganiques

à un de ses axes cristallographiques. L'anisotropie d'indice du cristal (ou de susceptibilité linéaire du 1er ordre) se répercute sur les propriétés d'absorption et d'émission de la lumière par l'ion actif. C'est ainsi dans un cristal de vanadate dopé aux ions néodyme (Nd :YVO<sub>4</sub>) pour lequel l'émission laser est naturellement polarisée selon l'axe  $c$  du cristal. Dans le cas général, l'absorption peut être maximale pour une lumière polarisée parallèlement à un certain axe cristallographique, alors que l'émission le sera le long d'un autre. L'allure de la courbe d'absorption ou de gain varie donc avec la polarisation. Dans de tels lasers, la polarisation de l'émission est donc linéaire selon l'axe propre possédant la plus grande section efficace d'émission et est contrôlée par le cristal si aucun élément polarisant n'est ajouté dans la cavité. Notons toutefois que si les pertes apportées à la polarisation « lasante » par un élément ajouté sont suffisamment grandes, alors il est possible de forcer la polarisation le long d'un autre axe et que dans les lasers solides de puissance, les effets thermiques peuvent venir dépolariiser le laser et créer un profil de polarisation difficile à compenser [Koechner, 1999].

##### 4.1.2 Lasers dont l'émission est naturellement non polarisée

Polariser l'émission d'un laser peut consister à ajouter un composant intracavité ayant des pertes sélectives pour un type de polarisation de manière à en privilégier une autre. Par exemple, une méthode très efficace pour polariser rectilignement un faisceau sans ajouter de pertes est de disposer une fenêtre à angle de Brewster dans la cavité pour ne sélectionner que la polarisation parallèle au plan d'incidence.

Si aucun élément n'est ajouté dans la cavité pour fixer la polarisation, le laser sera normalement non polarisé. Cependant, il existe des cas où le laser est spontanément polarisé linéairement, voire parfois circulairement ou adopte un comportement chaotique entre deux polarisations linéaires particulières.

#### Les lasers à gaz

Dans un laser à gaz, tel que les lasers He-Ne, Argon ou excimère, la sortie du laser peut être polarisée par l'ajout d'éléments dans la cavité qui apportent des pertes sélectives en polarisation. Considérons par exemple le cas du laser He-Ne : les atomes d'hélium sont excités par collisions à l'intérieur d'une décharge électrique et transfèrent ensuite leur



énergie par collisions inélastiques aux atomes de néon qui à leur tour se retrouvent dans un état excité d'où ils vont contribuer à l'effet laser. L'émission lumineuse dans le tube n'est *a priori* pas polarisée. La polarisation du laser peut être rendue rectiligne en imposant des pertes sélectives pour une polarisation donnée. Cela peut se faire simplement en disposant les fenêtres qui constituent l'extrémité du tube à angle de Brewster, voir la Fig.4.1. Si les faces du tube étaient placées perpendiculairement à l'axe sans traitement anti-reflet adéquat, alors les pertes en réflexion de 4 % pour chaque face seraient trop grandes et il n'y aurait pas d'effet laser étant donné le faible gain du milieu He-Ne. En inclinant les faces à l'angle de Brewster, la réflexion vitreuse est considérée comme nulle pour la composante du champ électrique parallèle au plan d'incidence. Cette polarisation devient donc rapidement prédominante, car l'autre composante perpendiculaire au plan d'incidence est partiellement réfléchi en dehors de l'axe lors de chaque passage par les fenêtres. La lumière polarisée linéairement dans le plan d'incidence devient donc dominante dans la cavité et la polarisation orthogonale au plan d'incidence s'éteint finalement.

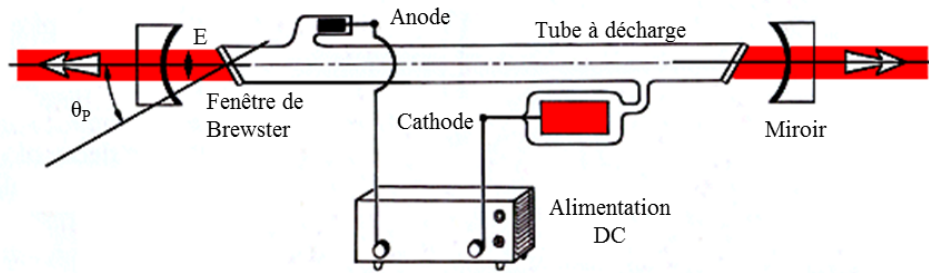


FIGURE 4.1 – Illustration du fonctionnement d'un laser à gaz (d'après [Hecht, 2005]).

La polarisation des lasers à gaz a suscité de nombreux travaux dans les années 60 à 70 suite à certaines observations contre-intuitives. Par exemple, Statz a montré qu'un laser He-Ne émettant sur la raie à  $1.153 \mu\text{m}$  était linéairement polarisé en l'absence de tout élément polarisant dans la cavité [Statz et al., 1962]. Cet effet a d'abord été attribué au champ magnétique terrestre, puis à des effets de saturation de gain liés au moment angulaire des transitions atomiques [Lang et al., 1965]. Un article de revue consacré à la problématique de la polarisation dans les lasers à gaz a été publié en 1980 par Lenstra [Lenstra, 1980].

#### 4.1. La polarisation des lasers inorganiques

##### Les lasers solides dont le milieu à gain est optiquement isotrope

Le verre, les cristaux et les semiconducteurs sont des matériaux isotropes couramment utilisés en technologie laser.

Les verres sont des milieux optiquement isotropes. Nous les trouvons aujourd'hui essentiellement dans les lasers à fibre que sont les lasers et amplificateurs à fibre dopée erbium pour les télécommunications optiques ou les lasers à fibre dopée ytterbium (lasers de puissance). Dans ce cas, l'émission laser devrait être non polarisée, mais en réalité, la moindre anisotropie amenée par exemple par des contraintes sur la fibre (torsions) peut conduire à une biréfringence qui amène le laser à osciller le long d'une polarisation préférentielle ou à montrer des instabilités de polarisation qui ne sont pas souhaitables. C'est un enjeu dans ce type de lasers de pouvoir contrôler la polarisation et de nombreuses études ont été consacrées à ce sujet [Lin and Gambling, 1991] [Kim et al., 1997].

Le cas le plus connu de cristal optiquement isotrope est celui du cristal de YAG (Yttrium Aluminium Garnet). Le cristal de Nd :YAG ou d'Yb :YAG est obtenu en substituant certains ions yttrium  $Y^{3+}$  par des ions néodyme  $Nd^{3+}$  ou ytterbium  $Yb^{3+}$ . Bien que la géométrie du cristal soit cubique, les sites de substitution ont une symétrie D2 non cubique et le cristal peut présenter une légère anisotropie en fonction de la direction de propagation d'un faisceau par rapport à ses axes cristallographiques. Dans de nombreux cas pratiques, la propagation de la lumière se fait le long de l'axe [111] et aucune polarisation préférentielle n'est attendue. Néanmoins, elle est fixée en pratique par des contraintes mécaniques qui induisent une petite biréfringence par effet photoélastique [Lin and Yao, 1989]. Par ailleurs, en l'absence de contraintes, une polarisation linéaire spontanée a été observée en raison de la légère anisotropie évoquée plus haut [Dong et al., 2008]. Une polarisation linéaire dépendant de la polarisation de la pompe a également été constatée dans des cristaux de Nd :YAG [Kravtsov et al., 2004].

Dans les lasers à semiconducteurs à émission latérale, où le milieu laser forme un guide d'onde délimité par deux faces polies, la géométrie du guide d'onde impose souvent une polarisation (Transverse Electrique TE ou Transverse Magnétique TM). Ce n'est pas le cas dans les lasers à cavité verticale qu'ils soient de type microcavité (VCSEL) ou laser à cavité externe (VECSEL). Dans ces derniers, la polarisation est aléatoire, et est souvent contrôlée par l'ajout d'éléments externes [Schablitsky et al., 1996]. En l'absence de tout élément sélectif, la polarisation d'un VCSEL est cependant linéaire selon un

des deux axes cristallographiques  $[011]$  et  $[0\bar{1}1]$ , mais sans qu'il y ait pour autant une polarisation préférentielle, car le gain est le même selon les deux directions. Cela conduit à des instabilités de polarisation (polarisation switching) qui sont gênantes en pratiques [Ostermann and Michalzik, 2013].

En conclusion, la polarisation d'un laser n'est jamais un problème simple sauf si un élément polarisant intracavité est intentionnellement ajouté ou si le milieu à gain possède lui-même une forte anisotropie de gain. Dans les lasers organiques, l'anisotropie de gain, conditionnée par la nature de la molécule organique, est responsable de la polarisation du laser. Son étude peut alors être potentiellement un outil d'investigation des propriétés photophysiques des émetteurs lasers et apporter une donnée complémentaire à celle fournie par la polarisation de la fluorescence.

Avant de nous intéresser à la polarisation en laser, voyons comment est la polarisation de la fluorescence des molécules organiques.

## 4.2 Notions sur la fluorescence des molécules organiques

La mesure de la polarisation de la fluorescence est une technique très répandue dans le domaine de la biochimie pour par exemple, détecter des molécules particulières comme des antigènes ou des anticorps dans les immunoessais [Gall et al., 2002], étudier l'ordre des milieux organisés tels que les micelles ou les bicouches lipidiques, mais encore comprendre la mobilité de chaînes de polymères ou des fluorophores, évaluer leur taille et la viscosité du milieu [Lakowicz, 1999] [Jameson et al., 2003]. Des mesures en temps sont possibles et permettent de connaître la cinétique des réactions d'association ou de dissociation [Valeur, 2004].

La fluorescence d'un film mince organique, même s'il est optiquement isotrope, est le plus souvent partiellement polarisée lorsque la source excitatrice est polarisée rectilignement. Cette anisotropie se traduit en anisotropie de gain en configuration laser. Par conséquent, il est nécessaire d'étudier d'abord les paramètres qui déterminent la polarisation de la fluorescence.

### 4.2.1 Nature vectorielle du moment dipolaire de transition

Deux notions sont à bien distinguer pour une molécule : d'une part, le moment dipolaire qui peut être permanent ou induit et d'autre part, le moment dipolaire de transition. Le moment dipolaire concerne la molécule dans un état électronique donné et traduit simplement, à l'échelle de la molécule, le décalage entre le barycentre des charges négatives et positives. Par conséquent, il en existe un pour l'état fondamental  $S_0$  et un autre pour chaque état excité  $S_{(n, n \geq 1)}$ . Le moment dipolaire de transition  $\vec{\mu}_{fi}$  quant à lui, est un vecteur définissant les transitions autorisées et traduisant la redistribution des charges entre un état initial  $i$  et un état final  $f$ . Des exemples de moments de transition sont illustrés en Fig.4.2. Le plus souvent, les moments de transition d'absorption  $S_0 \rightarrow S_1$  et  $S_0 \rightarrow S_2$  ne sont pas colinéaires, ils sont même perpendiculaires dans des structures simples comme le naphthalène ou l'antracène.

La norme  $\mu_{fi}$  du moment de transition entre les états  $i$  et  $f$  est donnée par :

$$\mu_{fi} = \int \psi_f^* \hat{\mu} \psi_i d\tau \quad (4.1)$$

où  $\psi_f$  et  $\psi_i$  sont respectivement les fonctions d'onde de l'état final et initial,  $\hat{\mu}$  est l'opérateur de moment dipolaire électrique et  $d\tau$  le volume élémentaire sur lequel l'intégration se fait. Cette valeur traduit la probabilité de transition entre les états  $\psi_f$  et  $\psi_i$  par unité de temps.

### 4.2.2 Phénomène de photosélection

Dans le cas des lasers à colorant liquides ou solides, le milieu à gain peut être, en première approximation, assimilé à une assemblée de molécules orientées aléatoirement dans l'espace. Cette répartition aléatoire en fait un milieu homogène et isotrope optiquement.

La principale différence entre une molécule pi-conjuguée et un atome ou ion actif laser classique incorporé dans un milieu isotrope tel que le néon ou l'argon pour des gaz et le néodime ou l'ytterbium dans des solides réside dans :

- l'existence, pour une molécule (ou un centre actif de manière générale, comme un segment pi-conjugué dans un polymère conjugué), d'un moment de transition d'absorption ayant une direction définie propre à la molécule par rapport à son squelette moléculaire. Cette direction peut être stable comme cela est le cas dans un solide

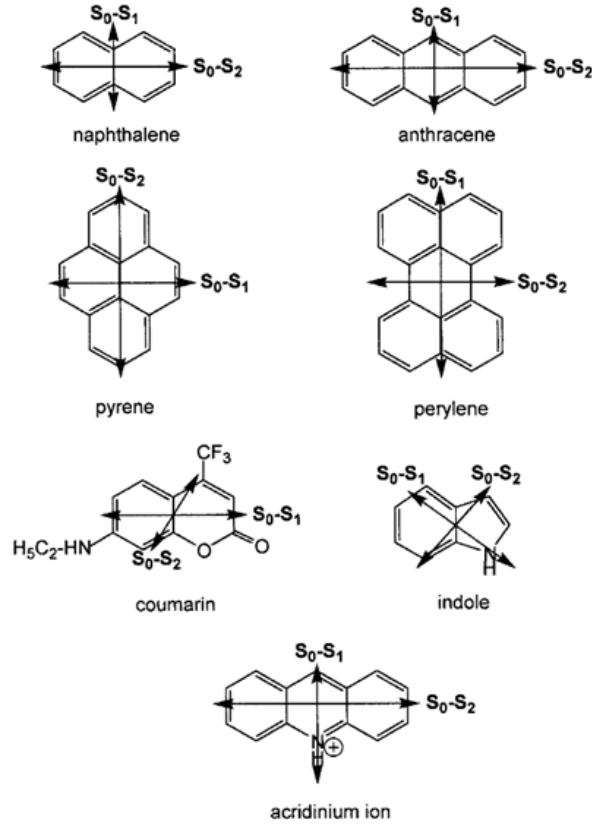


FIGURE 4.2 – Quelques exemples de moments de transitions d'absorption, figure issue de [Valeur, 2004].  $S_0-S_1$  : transition entre l'état fondamental et le premier niveau excité de la molécule,  $S_0-S_2$  : transition entre l'état fondamental et le deuxième niveau excité.

## 4.2. Notions sur la fluorescence des molécules organiques

ou un liquide visqueux ou bien changer dans le temps comme cela se passe dans un liquide.

- l'existence d'un angle *a priori* non nul entre le moment de transition d'absorption et le moment de transition d'émission.

Ainsi, les molécules dont le moment de transition d'absorption est préférentiellement aligné avec la polarisation de la lumière excitatrice absorberont la lumière, voir Fig.4.3. Nous parlerons alors de photosélection.

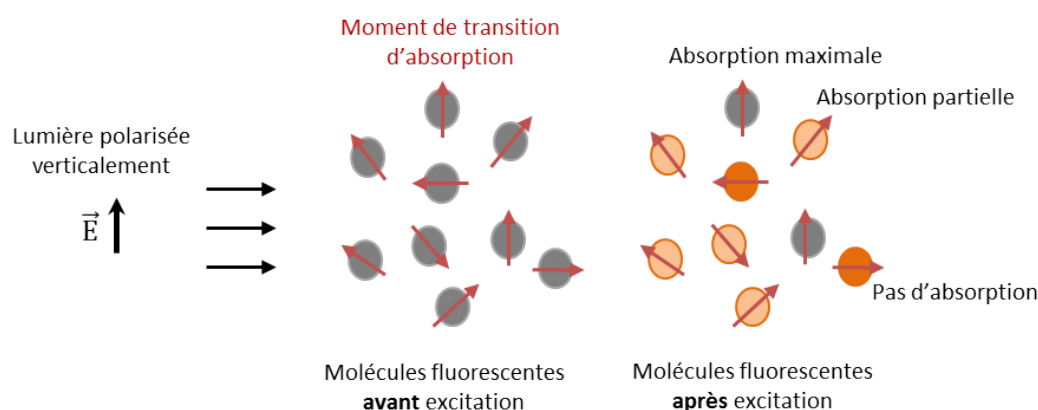


FIGURE 4.3 – Phénomène de photosélection dans les fluorophores : les molécules qui ont un moment de transition d'absorption colinéaire à  $\vec{E}$  sont excitées de préférence.

La probabilité d'exciter une molécule avec une lumière polarisée rectilignement est proportionnelle à  $\cos^2\theta$  où  $\theta$  est l'angle entre le vecteur champ électrique  $\vec{E}$  et le moment de transition d'absorption  $\vec{M}_A$ , voir Fig.4.4. En conséquence, la probabilité d'excitation est maximale quand ces deux vecteurs sont parallèles et nulle quand ils sont perpendiculaires.

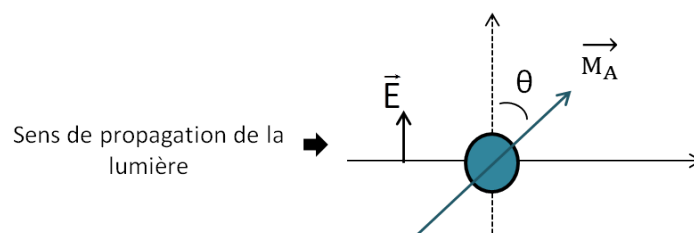


FIGURE 4.4 – La probabilité d'exciter une molécule dont le moment d'absorption  $\vec{M}_A$  fait un angle  $\theta$  avec l'onde incidente  $\vec{E}_0$  polarisée rectilignement est proportionnelle à  $\cos^2\theta$ .

### 4.2.3 Taux de polarisation en fluorescence

La polarisation de la fluorescence peut être caractérisée par un paramètre appelé taux de polarisation en fluorescence et noté  $P$  ou  $P_{flu}$  s'il y a ambiguïté dans le manuscrit. Il est défini par :

$$P = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}} \quad (4.2)$$

où  $I_{\parallel}$  et  $I_{\perp}$  sont respectivement l'intensité de fluorescence mesurée dans la direction parallèle et perpendiculaire à la polarisation de la lumière incidente, voir Fig.4.5.

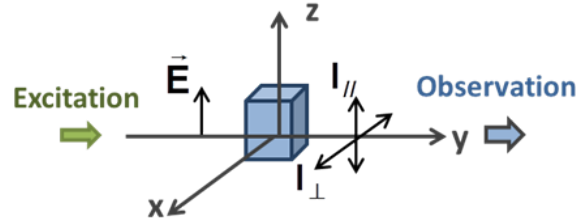


FIGURE 4.5 – Mesures de  $I_{\parallel}$  et  $I_{\perp}$  en polarisation de fluorescence

Nous utiliserons également ce paramètre pour la polarisation de l'émission laser. Dans ce cas, il sera appelé taux de polarisation en laser et noté  $P_{VECSOL}$ . Dans les études de fluorescence traditionnelles, la fluorescence est mesurée dans la direction perpendiculaire à celle du faisceau d'excitation, mais afin de pouvoir comparer directement avec la polarisation en régime laser, car l'émission laser d'un VECSOL est parallèle au faisceau de pompe, nous avons choisi de mesurer la fluorescence dans la direction du faisceau d'excitation.

### 4.2.4 Valeurs possibles pour le taux de polarisation en fluorescence

Dans ce paragraphe, nous allons donner la valeur du taux de polarisation en fluorescence des molécules organiques **excitées sous une lumière polarisée linéairement** dans trois situations : tout d'abord, des molécules fixes toutes alignées dans la même direction et dont les moments de transition d'absorption et d'émission sont parallèles, puis

#### 4.2. Notions sur la fluorescence des molécules organiques

des molécules fixes orientées aléatoirement dans l'espace avec des moments de transition d'absorption et d'émission parallèles, et enfin le cas où elles sont fixes et réparties aléatoirement dans l'espace mais avec des moments de transition d'absorption et d'émission non parallèles.

##### **Molécules fixes toutes alignées dans la même direction et ayant un moment de transition d'absorption et d'émission parallèles (d'après [Valeur, 2004])**

Dans ce cas, le taux de polarisation en fluorescence prend des valeurs extrêmes :

- si l'émission est totalement polarisée linéairement comme la lumière incidente, alors

$$P = 1 \quad (4.3)$$

( $I_{\parallel} = 1$  et  $I_{\perp} = 0$ ). Le moment de transition d'émission des molécules est parallèle au champ électrique de l'onde incidente.

- si l'émission est totalement polarisée dans la direction perpendiculaire au champ électrique de la lumière incidente, alors

$$P = -1 \quad (4.4)$$

( $I_{\parallel} = 0$  et  $I_{\perp} = 1$ ). Tous les moments de transition d'émission des molécules sont alors perpendiculaires au champ électrique de l'onde incidente.

- et enfin, pour une émission naturelle (non polarisée) ou bien polarisée circulairement, soit  $I_{\parallel} = I_{\perp}$ , nous avons

$$P = 0 \quad (4.5)$$

Remarquons que le paramètre  $P$  seul ne permet pas de différencier une lumière partiellement polarisée d'une lumière polarisée totalement, mais ayant des projections telles que  $I_{\parallel} \neq I_{\perp}$ . Ainsi une lumière totalement polarisée elliptiquement ou bien totalement polarisée linéairement, mais inclinée par rapport à la direction du champ électrique de la pompe ou bien encore partiellement polarisée peut avoir le même facteur  $P$ . Par exemple, une lumière naturelle (dépolarisée), une polarisation circulaire ou une polarisation linéaire à 45° des axes donneront  $P = 0$ . Pour distinguer entre ces trois polarisations dans une étude quantitative, il est nécessaire de faire appel au formalisme des matrices de Mueller et des



vecteurs de Stokes pour décrire les états de polarisation [Huard, 1997].

### Expression du taux de polarisation en fluorescence en fonction de la distribution angulaire de moment de transition d'émission (d'après [Weber, 1966])

Considérons maintenant des molécules orientées aléatoirement et excitées par une lumière polarisée linéairement suivant Oz. Le moment de transition d'émission  $\vec{M}_E$  d'une molécule peut être décrit, dans un système de coordonnées sphériques, par l'angle zenithal (ou colatitude)  $\theta_E$  représentant l'angle entre le moment  $\vec{M}_E$  et l'axe Oz, et par l'azimuth  $\phi$  désignant l'angle entre la projection de  $\vec{M}_E$  et une direction de référence (Ox) du plan de référence (xOy), voir Fig.4.6.

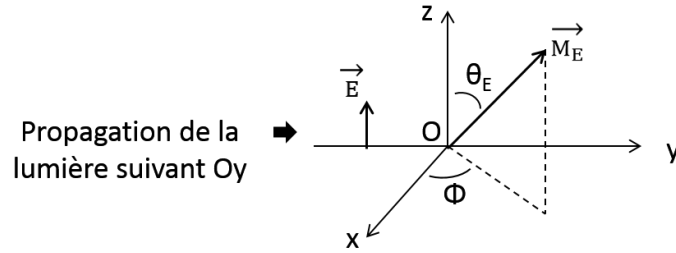


FIGURE 4.6 – Orientation du moment de transition d'émission  $\vec{M}_E$  par rapport à la direction de  $\vec{E}$  dans un système de coordonnées sphériques.

La relation entre le taux de polarisation en fluorescence et la distribution angulaire des moments d'émission est donnée par l'équation :

$$P = \frac{\frac{3}{2} \overline{\cos^2 \theta_E} - \frac{1}{2}}{\frac{1}{2} + \frac{\overline{\cos^2 \theta_E}}{2}} \quad (4.6)$$

La démonstration est proposée en Annexe E.1. Cette relation ne dépend pas de  $\phi$ , puisque Oz est un axe de symétrie pour le champ électrique incident  $\vec{E}$ .

## 4.2. Notions sur la fluorescence des molécules organiques

### Molécules fixes orientées aléatoirement dans l'espace avec des moments de transition d'absorption et d'émission parallèles (d'après [Valeur, 2001])

Envisageons un champ électrique incident oscillant suivant Oz et des molécules immobiles et orientées aléatoirement dans le milieu hôte, leurs moments de transition d'absorption et d'émission sont parallèles :  $\theta_A = \theta_E = \theta$ , voir Fig.4.7.

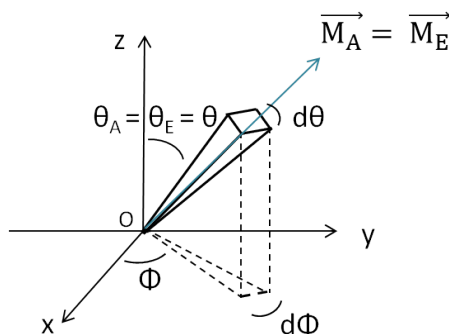


FIGURE 4.7 – Moments de transitions d'absorption  $\vec{M}_A$  et d'émission  $\vec{M}_E$  parallèles.

Alors nous pouvons montrer que (voir Annexe E.2) :

$$\overline{\cos^2 \theta_E} = \frac{3}{5} \quad (4.7)$$

Et par conséquent, en utilisant l'équation (4.6), un taux de polarisation en fluorescence :

$$P_0 = 0.5 \quad (4.8)$$

Cette valeur est appelée le degré de polarisation limite ou taux de polarisation limite. En pratique, le taux de polarisation mesuré est toujours inférieur. Les raisons seront données plus loin dans le chapitre.

### Molécules fixes orientées aléatoirement dans l'espace avec des moments de transition d'absorption et d'émission non parallèles (d'après [Valeur, 2001])

L'absorption a toujours lieu du niveau vibrationnel le plus bas de  $S_0$  vers un état vibrationnel d'un état électronique supérieur  $S_n$  ( $n \geq 1$ ), mais l'émission se fait quant à elle, toujours depuis le niveau vibrationnel le plus bas de  $S_1$ . Un angle non nul peut donc

exister entre les moments de transition d'absorption et d'émission lorsque l'absorption et l'émission se font entre des états électroniques différents. Entre des niveaux vibrationnels d'un même état électronique (par exemple, une désexcitation non radiative), cet angle est nul [Atkins and De Paula, 2008]. Pour une excitation dans l'état  $S_1$ , puisque l'émission a toujours lieu depuis l'état  $S_1$ , cet angle doit être théoriquement nul, mais nous reviendrons plus tard sur ce point lors de l'interprétation des résultats expérimentaux.

Regardons des molécules immobiles (incorporées dans une matrice rigide) et réparties aléatoirement dans le milieu hôte avec des moments de transition d'absorption et d'émission non parallèles. Appelons  $\alpha$  l'angle entre le moment de transition d'absorption et le moment de transition d'émission, voir Fig.4.8.

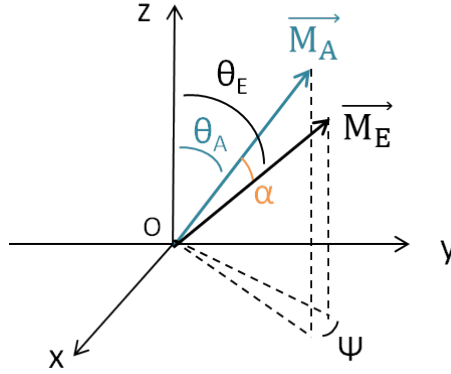


FIGURE 4.8 – Moments de transitions d'absorption  $\vec{M}_A$  et d'émission  $\vec{M}_E$  non parallèles.

Alors nous pouvons écrire que :

$$\overline{\cos^2 \theta_E} = \frac{3}{2} \cos^2 \alpha \overline{\cos^2 \theta_A} - \frac{1}{2} \overline{\cos^2 \theta_A} - \frac{1}{2} \cos^2 \alpha + \frac{1}{2} \quad (4.9)$$

Le détail du calcul est démontré en Annexe E.3. L'expression finale du taux de polarisation est (avec  $\overline{\cos^2 \theta_A} = \frac{3}{5}$ , voir équation (4.7)) :

$$P = \frac{3 \overline{\cos^2 \alpha} - 1}{3 + \overline{\cos^2 \alpha}} \quad (4.10)$$

Nous retrouvons pour le cas où les moments de transition d'absorption et d'émission sont parallèles ( $\alpha = 0^\circ$ ),  $P = \frac{1}{2}$ . Et si les moments de transition d'absorption et d'émission

## 4.2. Notions sur la fluorescence des molécules organiques

sont perpendiculaires alors  $\alpha = 90^\circ$  et  $P = -\frac{1}{3}$ . Finalement, les valeurs que peut prendre le taux de polarisation en fluorescence sont :

$$-\frac{1}{3} \leq P \leq \frac{1}{2} \quad (4.11)$$

Une autre expression du taux de polarisation sous ces hypothèses (voir [Jameson et al., 2003]) qui sera utile dans la suite des études est :

$$\frac{1}{P} - \frac{1}{3} = \frac{5}{3} \left( \frac{2}{3 \cos^2 \alpha - 1} \right) \quad (4.12)$$

La Fig.4.9.a. résume les différentes valeurs possibles pour le taux de polarisation de fluorescence avec en b., les valeurs possibles pour  $P$  en fonction de  $\alpha$ . Pour des molécules réparties aléatoirement et fixes dans le milieu hôte avec des moments de transition d'absorption  $\vec{M}_A$  et d'émission  $\vec{M}_E$  orientés aléatoirement, la valeur du taux de polarisation de fluorescence est comprise entre -0.3 et 0.5 selon la valeur de  $\alpha$ . Dans les cas extrêmes,  $P = 1$  pour  $\alpha = 0^\circ$  et  $P = -1$  pour  $\alpha = 90^\circ$ . Le cas  $P = 0$  est réalisé si l'émission est dépolarisée ou circulaire.

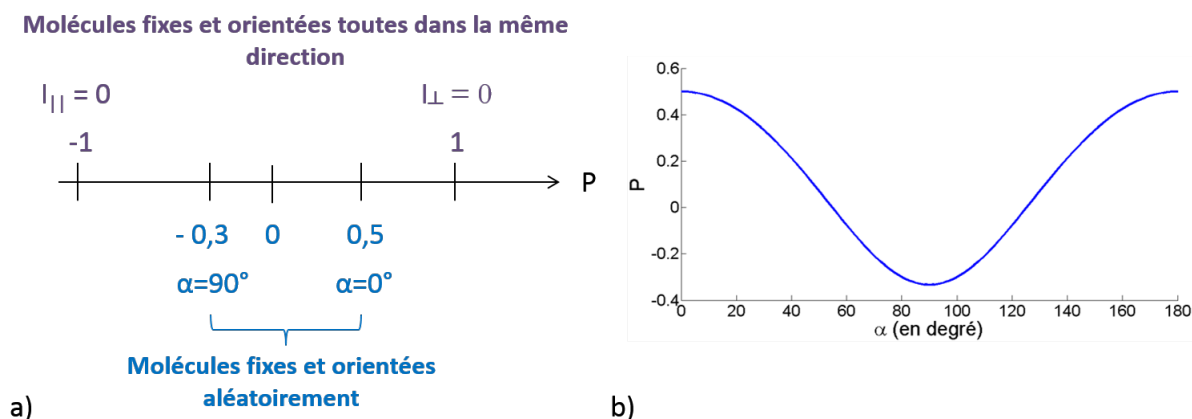


FIGURE 4.9 – Taux de polarisation de fluorescence : a) dans les différents cas avec  $I_{||}$  et  $I_{\perp}$  qui sont respectivement l'intensité de fluorescence mesurée dans la direction parallèle et perpendiculaire à la polarisation de l'excitation et  $\alpha$ , l'angle entre le moment de transition d'absorption et d'émission ; b) seulement dans le cas où les molécules fixes sont orientées aléatoirement.

### 4.2.5 Phénomènes de dépolarisation de fluorescence

Par définition, la fluorescence est dite dépolarisée quand la valeur du taux de polarisation est différente de  $P_0$ , valeur que nous obtiendrions pour des molécules fixes et orientées aléatoirement dans le milieu hôte et pour une concentration en molécule quasiment nulle. Ce cas se produit pour un moment de transition d'absorption et d'émission non parallèles. La littérature explique la dépolarisation par la diffusion rotationnelle des molécules et le transfert non radiatif de l'énergie d'une molécule à une autre dont l'orientation est différente [Valeur, 2004].

Examinons ces causes de dépolarisation en nous plaçant dans un premier temps, dans le cas où les dipôles sont répartis aléatoirement et où les moments de transition d'absorption et d'émission sont parallèles ( $\alpha = 0^\circ$ ).

#### Diffusion rotationnelle des molécules

La diffusion rotationnelle de nature brownienne est une première cause de dépolarisation : les molécules photosélectionnées peuvent tourner pendant la durée de l'état excité et émettre alors dans une autre direction, Fig.4.10.

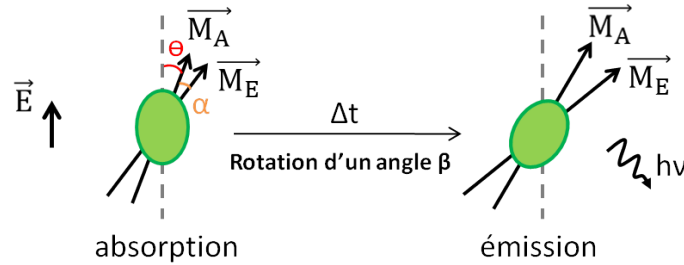


FIGURE 4.10 – Dépolarisation de la fluorescence par diffusion rotationnelle : la molécule tourne d'un angle  $\beta$  pendant la durée dans l'état excité. Les moments de transition d'absorption et d'émission vont donc également tourner de ce même angle et la direction de l'émission lumineuse sera tournée d'un angle égal à  $\theta + \alpha + \beta$  par rapport à la direction du champ électrique incident où  $\theta$  et  $\alpha$  sont respectivement l'angle entre le champ électrique incident et le moment de transition d'absorption et l'angle entre les moments de transition d'absorption et d'émission.

Cette dépolarisation peut se traduire par une équation reliant le taux de polarisation  $P$  à la durée de vie de l'état excité  $\tau$  et au temps de corrélation de rotation  $\tau_{rot}$

## 4.2. Notions sur la fluorescence des molécules organiques

[Jameson et al., 2003] :

$$\frac{1}{P} - \frac{1}{3} = \frac{5}{3} \left( 1 + \frac{3\tau}{\tau_{rot}} \right) \quad (4.13)$$

$\tau_{rot}$  renseigne sur le temps caractéristique de rotation de la molécule : plus ce temps est petit, plus la molécule tournera vite. Nous pouvons alors avoir accès à l'environnement de la molécule en particulier à la viscosité du milieu grâce à la relation (valable pour une molécule sphérique, d'après [Jameson et al., 2003]) :

$$\tau_{rot} = \frac{3\eta V}{RT} \quad (4.14)$$

où  $\eta$  est la viscosité dynamique du milieu (en unité Pa.s),  $V$  le volume molaire de la molécule,  $R$  la constante des gaz parfaits (en  $J.mol^{-1}.K^{-1}$ ) et  $T$  la température (en K). Si le milieu est très visqueux, alors la molécule mettra du temps à tourner : le temps de corrélation de rotation sera grand et la dépolarisation sera lente.

Pour ce qui concerne les colorants incorporés dans des matrices polymères solides, nous supposons que cet effet est négligeable, car le temps de rotation est bien plus grand que le temps de vie de fluorescence. L'ordre de grandeur du temps de rotation d'une molécule de colorant dans du glycérol à température ambiante est de 100 ns environ [Weber, 1954]. Dans un liquide (méthanol ou éthanol), ce temps est d'environ de 100 à 500 ps pour la Rh6G [Haas and Rotter, 1991]. Or le glycérol, bien moins visqueux comparé aux solvants organiques traditionnels, est lui-même beaucoup moins visqueux que le PMMA qui est un solide à température ambiante. Nous pouvons donc négliger le temps de vie de fluorescence devant le temps de rotation lorsque nous nous intéresserons à des fluorophores en matrice solide.

### Transfert non radiatif entre les molécules - FRET

La deuxième cause de dépolarisation est le transfert d'énergie non radiatif entre les molécules que l'on appelle FRET (pour **F**luorescence **R**esonance **E**nergy **T**ransfert). Ce transfert n'implique pas l'émission et la réabsorption de photons, la nature du phénomène est une interaction dipôle-dipôle entre deux molécules : le donneur et l'accepteur, voir Fig.4.11.

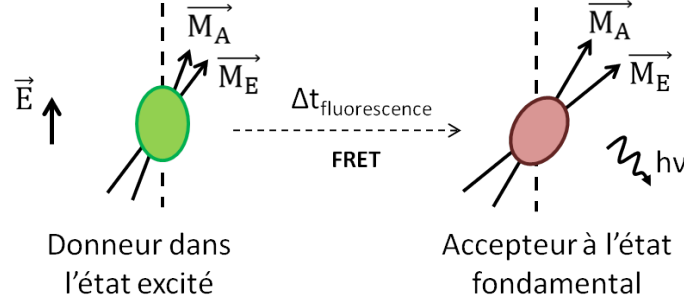


FIGURE 4.11 – Transfert d'énergie entre molécules, FRET.

Le donneur est considéré comme un dipôle oscillant qui échange son énergie avec l'accepteur dont la fréquence de résonance est proche. Si le donneur et l'accepteur sont de la même espèce alors on parlera de homo-FRET, sinon ce sera de l'hétéro-FRET. Le taux de transfert d'énergie  $k_T(r)$  (en  $s^{-1}$ ) du donneur vers l'accepteur est donné par la relation :

$$k_T(r) = \frac{1}{\tau_D} \left( \frac{R_0}{r} \right)^6 \quad (4.15)$$

où  $r$  est la distance entre le donneur et l'accepteur,  $\tau_D$  est la durée de vie de l'état excité du donneur en l'absence de l'accepteur et  $R_0$  est le rayon de Förster. Le rayon de Förster est la distance entre le donneur et l'accepteur pour laquelle le taux de transfert est égal au taux de désexcitation spontanée, soit  $\frac{1}{\tau_D}$ . L'expression de  $R_0$  est donnée par l'équation suivante :

$$R_0^6 = \frac{9000 \ln(10) \kappa^2 \phi_D}{128 \pi^5 N_A n^4} \int_0^\infty I_D(\lambda) \epsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda \quad (4.16)$$

avec  $\phi_D$  le rendement quantique de fluorescence du donneur (quand il n'y a pas de transferts),  $n$  l'indice de réfraction moyen sur la gamme de longueur d'onde où il y a recouvrement entre les deux spectres,  $I_D$  le spectre de fluorescence du donneur (normalisé par conséquent l'intégrale de  $I_D$  sur  $\lambda$  est égale à 1),  $\epsilon_A(\lambda)$  le coefficient d'absorption molaire de l'accepteur (en  $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ ),  $N_A$  le nombre d'Avogadro et  $\kappa$  le facteur d'orientation [Forget and Chénais, 2013].

## 4.2. Notions sur la fluorescence des molécules organiques

L'efficacité de transfert  $E$  est reliée à  $r$  et à  $R_0$  par :

$$E = \frac{R_0^6}{R_0^6 + r^6} \quad (4.17)$$

Si le taux de transfert d'énergie est plus grand que la durée de vie de l'état excité du donneur, alors le FRET est efficace. Si l'inverse se produit, alors il y aura peu de FRET. L'équation (4.15) montre que le taux de transfert varie en  $\frac{1}{r^6}$  où  $r$  est la distance entre le donneur et l'accepteur. L'efficacité donnée par l'équation (4.17) varie alors en  $\frac{1}{1 + (\frac{r}{R_0})^6}$  et plus cette distance se rapproche du rayon de Förster, plus l'efficacité sera grande (voir Fig.4.12).

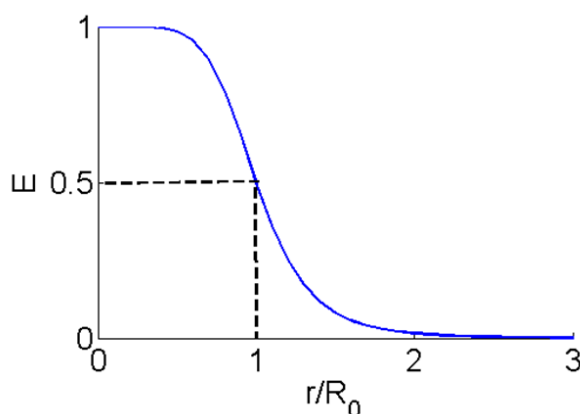


FIGURE 4.12 – Evolution de l'énergie transférée par FRET pour différentes distances entre donneur et accepteur d'après l'Eq.(4.17). L'efficacité de transfert  $E$  dépend de la distance  $r$  entre le donneur et l'accepteur comme  $\frac{1}{r^6}$ ,  $R_0$  étant le rayon de Förster.

Le FRET se produit si [Lakowicz, 1999] :

- le spectre d'émission du donneur chevauche le spectre d'absorption de l'accepteur, voir Fig.4.13.a.
- la distance entre le donneur et l'accepteur est de l'ordre de 10 Å à 100 Å environ, voir Fig.4.13.b.
- les dipôles d'absorption et d'émission sont orientés de façon favorables. Le facteur qui caractérise cette orientation est le facteur d'orientation  $\kappa^2$  donné par la relation



[Lakowicz, 1999] :

$$\kappa^2 = (\cos\theta_T - 3 \cos\theta_D \cos\theta_A)^2 \quad (4.18)$$

où  $\theta_T$  est l'angle entre le moment de transition d'émission du donneur et le moment de transition d'absorption de l'accepteur,  $\theta_D$  et  $\theta_A$  sont respectivement les angles entre ces moments et le vecteur qui relie le donneur et l'accepteur, voir Fig.4.13.c. Sa valeur varie de 0 à 4 et en général. Pour des donneurs et des accepteurs orientés aléatoirement par diffusion rotationnelle,  $\kappa^2 = \frac{2}{3}$ , cette valeur est souvent prise pour le calcul de  $R_0$ . Une autre valeur  $\kappa^2 = 0.476$  peut être prise aussi pour une distribution aléatoire des accepteurs avec un temps de rotation plus petit que le temps de vie de la fluorescence des donneurs [Lakowicz, 1999], p483.

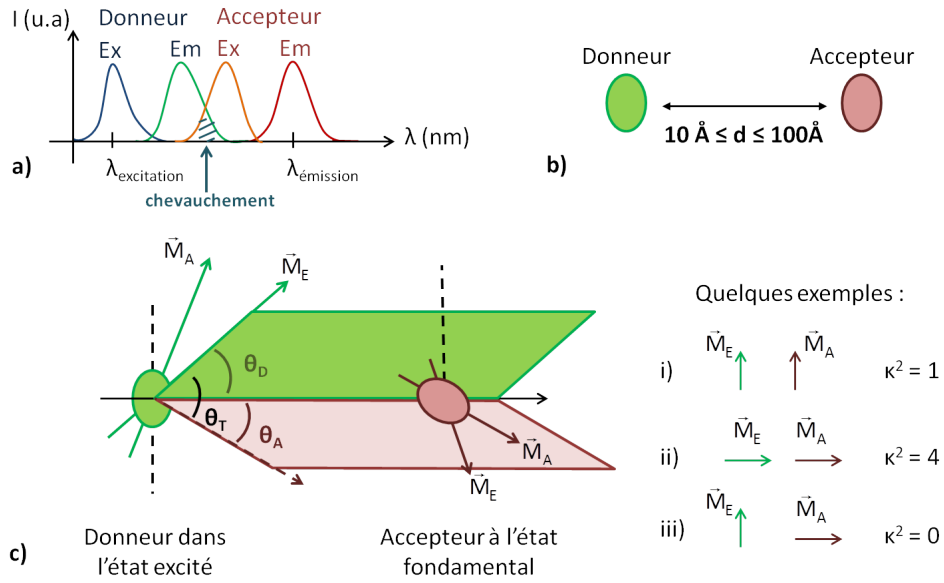


FIGURE 4.13 – Conditions pour avoir du FRET. a) le spectre d'émission du donneur doit chevaucher le spectre d'absorption de l'accepteur ; b) la distance entre le donneur et l'accepteur est comprise entre 10Å et 100Å environ ; c) les dipôles d'absorption et d'émission doivent être orientés de façon favorables.  $\theta_T$  est l'angle entre le moment de transition d'absorption et d'émission de l'accepteur,  $\theta_D$  est l'angle entre le moment de transition d'émission et le vecteur qui lie les deux molécules et  $\theta_A$  est l'angle entre le moment de transition d'absorption de l'accepteur et le vecteur qui lie les deux molécules.

## 4.2. Notions sur la fluorescence des molécules organiques

La dépolarisation due au homo-FRET peut s'exprimer à travers une équation donnant le taux de polarisation  $P$  en fonction du rayon de Förster  $R_0$ , la concentration  $c$  des fluorophores (en  $\text{mol.L}^{-1}$ ) et la distance la plus petite entre deux molécules  $2a$  (en m) [Jameson et al., 2003] [Weber, 1966] :

$$\frac{1}{P} - \frac{1}{3} \approx \frac{5}{3} \left[ 1 + 1.68 \left( \frac{R_0}{2a} \right)^6 c \right] \quad (4.19)$$

Une démonstration est suggérée dans l'Annexe E.4. Dans cette équation, la concentration est connue d'après la préparation des échantillons, le rayon de Förster peut se calculer en connaissant l'absorption, le spectre de fluorescence et le rendement quantique de fluorescence (voir équation (4.16)). Seul le paramètre  $a$  donnant une idée de la taille de la molécule est difficile à évaluer précisément.

Remarque : lorsque nous tenterons d'utiliser cette expression pour interpréter la variation expérimentale du taux de polarisation avec la concentration,  $a$  sera le paramètre ajustable et il devra être comparé à la taille de la molécule.

Finalement, tous les paramètres ( $\alpha$  angle entre les moments de transition d'absorption et d'émission - équation (4.12),  $\tau_{rot}$  temps de corrélation de rotation - équation (4.13) et  $c$  la concentration en molécules fluorescentes pour le FRET - équation (4.19)) dont dépend le taux de polarisation de fluorescence peuvent être regroupés dans une seule équation que nous l'appellerons dans le manuscrit la « formule de Weber » :

$$\frac{1}{P} - \frac{1}{3} = \frac{5}{3} \left( \frac{2}{3 \cos^2 \alpha - 1} \right) \left( 1 + \frac{3 \tau}{\tau_{rot}} \right) \left[ 1 + 1.68 \left( \frac{R_0}{2a} \right)^6 c \right] \quad (4.20)$$

L'équation ci-dessus est tracée en Fig.4.14 : les molécules sont supposées fixes, c'est-à-dire  $\tau \ll \tau_{rot}$ , et les paramètres qui varient sont la concentration en colorant et l'angle entre le moment de transition d'absorption et d'émission. Nous avons représenté le taux de polarisation en fonction d'une concentration en  $\text{mol.L}^{-1}$ , mais également en pourcentage en masse de colorant dans le PMMA. En effet, l'unité que nous utilisons pour la préparation de nos échantillons est le pourcentage en masse, mais la formule utilise une concentration exprimée en  $\text{mol.L}^{-1}$ . Pour passer d'une concentration massique en pourcentage en une concentration en colorant en  $\text{mol.L}^{-1}$ , nous divisons la masse de colorant par sa masse molaire et la masse de PMMA A15 dans l'anisole par la masse volumique du PMMA. La concentration en  $\text{mol.L}^{-1}$  est alors le rapport de la première quantité (en

mol) sur la deuxième (en L), l'Annexe F détaille le calcul. Pour la simulation, les données utilisées sont :

- masse volumique du PMMA :  $\rho_{PMMA} = 1185 \text{ g.L}^{-1}$ ,
- masse molaire du DCM pris ici pour les calculs :  $M_{DCM} = 303.37 \text{ g.mol}^{-1}$ ,
- temps de vie de la fluorescence :  $\tau_{fluoDCM} = 2 \text{ ns}$  [Bondarev et al., 2004],
- temps de corrélation de rotation des molécules :  $\tau_{rot} = 1 \text{ s}$  pris très grand devant  $\tau_{fluoDCM}$ ,
- rayon de Förster du DCM :  $R_0 = 2.9 \text{ nm}$  (d'après nos calculs),
- distance minimale entre les molécules  $a$  estimée égale à  $0.7 \text{ nm}$ .

Nous pouvons remarquer que la polarisation de la fluorescence dépend fortement de la concentration massique et passe de  $P = 0.5$  (polarisation limite) à  $P = 0.1$  pour des concentrations massiques aussi faibles que 1 %, concentration que nous utilisons pour nos échantillons laser. L'effet de l'homo-FRET sur la polarisation mesurée semble donc être un effet important. Nous pouvons également noter que le taux de polarisation peut au départ prendre une valeur positive ou négative suivant la valeur de  $\alpha$  et que nous retrouvons bien  $P = 0.5$  pour  $\alpha = 0^\circ$  et  $P = -1/3$  pour  $\alpha = 90^\circ$ .

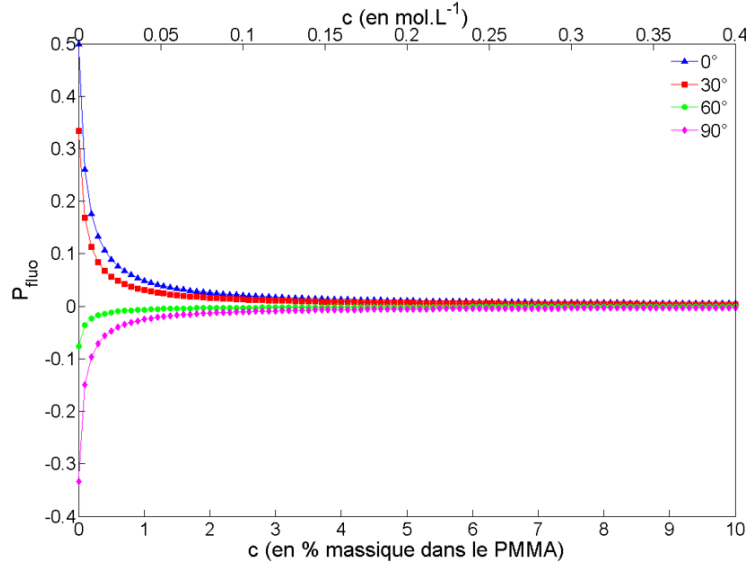


FIGURE 4.14 – Illustration de l'équation (4.20) donnant le taux de polarisation de fluorescence pour différentes valeurs de concentration  $c$  de molécules fluorescentes et d'angles entre le moment de transition d'absorption et d'émission. Calculs effectués avec des données pour le DCM.

## 4.3 Dispositifs expérimentaux

Les expériences réalisées en fluorescence ou en laser consistent à analyser la polarisation du signal de fluorescence ou du faisceau laser avec un analyseur afin de pouvoir calculer le taux de polarisation,  $P$ . Le dispositif expérimental dans les deux cas est quasiment identique à part que pour la fluorescence, il n'y a pas de cavité externe, voir Fig.4.15.

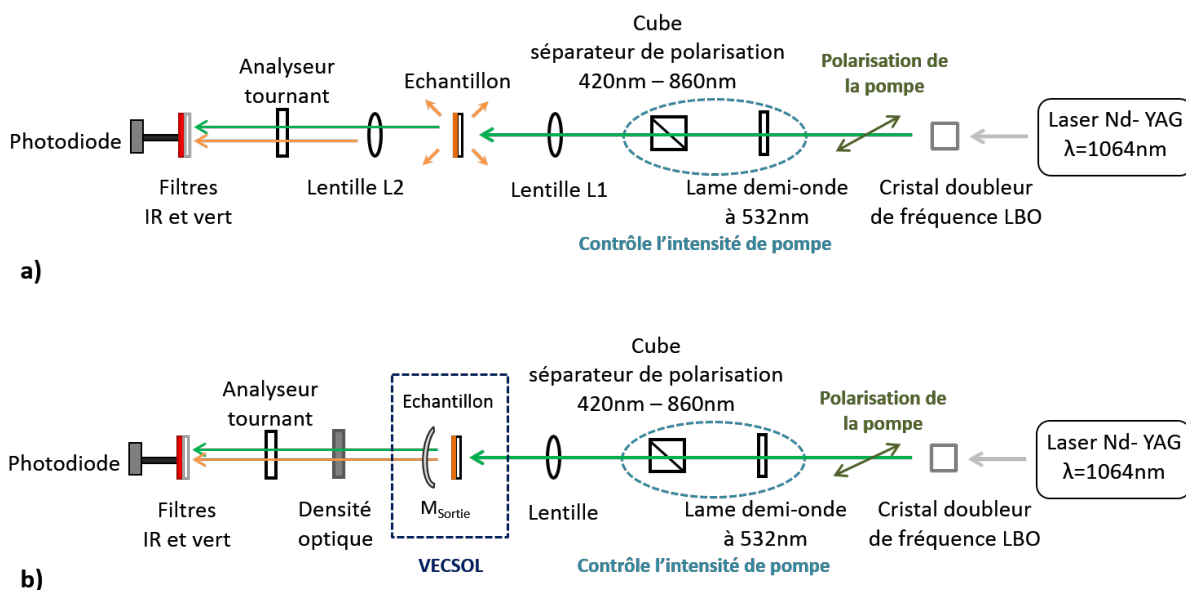


FIGURE 4.15 – Vue schématique du dispositif expérimental : a) pour l'étude de la polarisation de fluorescence, la polarisation du laser de pompe est rectiligne et horizontale et b) pour l'étude de la polarisation de laser de pompe, la polarisation du laser de pompe est aussi rectiligne et horizontale.

Le laser de pompe Teem Photonics émet dans l'IR (Nd :YAG à  $1064\text{ nm}$ ). Nous utilisons donc un cristal doubleur de fréquence pour travailler à une longueur d'onde visible ( $532\text{ nm}$ ) qui sera absorbée par les molécules de colorant. Cette étude s'est donc restreinte à des matériaux absorbant dans le vert, avec par conséquent une émission dans l'orange ou le rouge. Une lame demi-onde couplée à un cube séparateur de polarisation permet de faire varier l'intensité du laser de pompe et une lentille placée devant l'échantillon permet de contrôler la taille du faisceau de pompe arrivant sur l'échantillon, et par conséquent la densité de puissance crête absorbée par les molécules excitées.

La technique d'analyse de la polarisation de la fluorescence ou du laser à colorant se

base sur un système composé d'un analyseur tournant et d'une photodiode (Thorlabs, PDA 100A). Une caractérisation de l'analyseur tournant est présentée dans l'Annexe G. Le signal temporelle de fluorescence ou laser est alors visualisé sur un oscilloscope (Tektronix, DPO3014 Digital Phosphor Oscilloscope, 100 MHz et 2.5 GS/s) et les données sont enregistrées dans un fichier à l'aide de notre programme LabVIEW (voir Annexe C). Nous plaçons au départ, l'axe de l'analyseur toujours parallèle à la polarisation rectiligne du laser de pompe. Ainsi, le déphasage éventuel entre la sinusoïde obtenue et le signal que donnerait une polarisation rectiligne parallèle à la pompe permettra de remonter à une possible rotation de la polarisation (ou dans le cas d'une polarisation elliptique, à l'ellipticité et la direction des axes par exemple). Nous aurions pu également, pour gagner en rapidité, utiliser un simple cube séparateur de polarisation et mesurer l'intensité transmise et réfléchi. Des filtres absorbant l'IR résiduel et le rayonnement vert issu du doublement de fréquence sont aussi utilisés pour détecter uniquement l'émission provenant des molécules de colorant.

Sur le plan pratique, il faut bien s'assurer qu'aucun élément (filtre, densité neutre...) ajouté sur le chemin du faisceau n'apporte une préférence pour une polarisation donnée. Par conséquent, il est important que tous les dioptries soient bien utilisés en incidence normale, car toute réflexion vitreuse hors de l'incidence normale est partiellement polarisée et peut donc fausser la mesure. La linéarité du détecteur a été bien sûr également un point critique que nous avons vérifié avant chaque mesure.

En fluorescence, la lumière issue de l'échantillon est diffuse et l'intensité dans la direction de la photodiode est peu intense. Dans le but de mesurer un signal de fluorescence au-dessus du bruit de détection de la photodiode, nous avons dû utiliser une lentille de manière à imager sur la photodiode la surface fluorescente. Nous avons alors veillé à utiliser un système optique peu ouvert, c'est-à-dire que les rayons arrivant sur la photodiode ont une incidence faible par rapport à l'axe optique, de manière à ne pas complexifier l'analyse des polarisations portées par des rayons fortement inclinés [Tschanz and Binker, 1976]. En pratique l'erreur sur la valeur du taux de polarisation liée à un système ouvert n'est important que lorsque nous utilisons des objectifs de microscope très ouverts. Nous avons négligé cet effet ici.

En configuration laser, cette lentille n'est pas nécessaire, par contre une densité optique a été utile pour s'assurer que la photodiode fonctionne bien dans le régime linéaire pour chaque expérience. La longueur de la cavité est de 1 mm et le coupleur de sortie est un

#### 4.4. Polarisation de fluorescence du DCM, du PM650 et de la Rh640

miroir concave réfléchissant 95 % à la longueur d'onde laser, de 200 mm de rayon de courbure.

## 4.4 Polarisation de fluorescence du DCM, du PM650 et de la Rh640

Le phénomène de polarisation de la fluorescence est bien connu dans le domaine de la biochimie. Il est étudié ici pour trois molécules : le DCM, le PM650 et la Rh640. Le choix de ces molécules s'est basé sur deux critères. Le premier consiste à utiliser des molécules qui absorbent à 532 nm, seule longueur d'onde visible accessible facilement avec des lasers pulsés de forte puissance crête comme ceux dont nous disposons. Le deuxième critère est en rapport avec la littérature : il existe quelques données concernant la polarisation de fluorescence de ces molécules.

Nous avons vu que lorsqu'une molécule est incorporée dans une matrice solide, le temps de diffusion de rotation pouvait être supposé très grand devant le temps de vie de fluorescence. Il ne reste par conséquent que trois effets qui pourraient expliquer une polarisation de la fluorescence différente de la polarisation fondamentale ou limite  $P_0 = 0.5$  :

- les dipôles d'absorption des molécules ne sont pas répartis de manière isotrope dans l'espace.
- il existe un angle  $\alpha$  entre le moment de transition d'absorption et d'émission.
- il existe des transferts d'énergie de type homo-FRET qui causent une dépoléarisation dépendant de la concentration  $c$ .

Nous avons supposé dans cette thèse que l'hypothèse d'une répartition aléatoire et donc isotrope des dipôles d'absorption était vérifiée. Ce point nécessiterait des investigations supplémentaires précises. Elles n'ont pas pu rentrer dans le cadre de cette thèse, mais nous pouvons donner les arguments suivant :

- si pendant le dépôt de film à la tournette (ou spin-coating), des interactions à la surface ont tendance à privilégier une orientation particulière des molécules, liées à une force de cisaillement plus grande à la périphérie comme il a été montré récemment [Hussain, 2007], alors cet effet ne peut avoir lieu que sur des épaisseurs de l'ordre de quelques dizaines de nanomètre, c'est-à-dire à l'échelle des molécules.

Or nos films ont des épaisseurs de l'ordre de 20  $\mu\text{m}$ . De plus, nous déposons une solution contenant un polymère de très grande masse molaire ( $950 \text{ kg.mol}^{-1}$ ) avec des chaînes de monomère (MMA) dont la masse molaire est de  $100 \text{ g.mol}^{-1}$ . Nous en concluons que le degré de polymérisation étant de l'ordre de 10 000, aucun ordre ne peut s'installer sur des chaînes aussi longues, ce qui à plus forte raison n'induit pas d'ordre sur les molécules de colorant incorporées à faible taux au sein du PMMA.

- si un effet d'orientation avait réellement lieu proche de l'interface, alors il aurait pour conséquence une biréfringence ainsi qu'un dichroïsme (anisotropie d'absorption entre deux polarisations orthogonales). Nous n'avons pas cherché à mesurer précisément ces paramètres avec une expérience dédiée, mais plusieurs observations expérimentales nous ont permis de montrer que ces effets étaient au mieux négligeables.

#### 4.4.1 Structure chimique et taux de polarisation en fluorescence

Une première étude a consisté à mesurer le taux de polarisation de la fluorescence des molécules DCM et PM650 pour une concentration de 1 % en masse dans le PMMA (concentration que nous avons l'habitude de prendre pour les expériences en laser, car elle donne une absorption du matériau suffisante pour une efficacité laser acceptable). L'excitation des molécules a donc lieu, avec une absorption à 532 nm, de  $S_0$  vers  $S_1$ . Les valeurs des taux de polarisation pour plusieurs densités de puissance crête absorbées sont présentées en Fig.4.16. Ces valeurs sont obtenues simplement en ajustant la courbe expérimentale par une fonction sinusoïdale de la forme :

$$y = y_0 + A \sin(fx + \phi) \quad (4.21)$$

où  $y_0$  est l'amplitude pour un argument nul,  $A$  l'amplitude,  $f$  la pulsation et  $\phi$  la phase de la sinusoïde, puis en calculant le rapport  $A/y_0$  qui donne directement la valeur de  $P$ . Ce procédé est appliqué sur toutes les mesures en polarisation (fluorescence ou laser) pour obtenir la valeur du taux de polarisation.

Tout d'abord, nous pouvons remarquer que pour une excitation de  $S_0 \rightarrow S_1$ ,  $P_{fluor}$  est différent pour les deux molécules. Nous constatons également que le taux de polarisation

#### 4.4. Polarisation de fluorescence du DCM, du PM650 et de la Rh640

de la fluorescence ne dépend pas de l'intensité de pompe, les densités de puissance crête absorbées correspondent à celles pour lesquelles nous pompons le matériau en configuration laser. Pour le DCM (1 %) : PMMA, nous avons  $P_{fluo} = 0.228 \pm 0.009$  et pour le PM650 (1 %) : PMMA,  $P_{fluo} = 0.136 \pm 0.005$ . Le calcul de l'incertitude sur la valeur du taux de polarisation est reporté en Annexe H. L'indépendance de  $P_{fluo}$  avec la puissance crête nous confirme le fait que le signal mesuré est bien uniquement un signal linéaire de fluorescence. En effet, il a été observé dans les cuvettes de colorant que le degré de polarisation augmentait avec la densité de puissance crête autour de valeurs comparables vers  $1 \text{ MW.cm}^{-2}$  [Mourou et al., 1971]. Cet effet a été attribué à l'émergence de l'émission stimulée, qui comme nous le verrons produit un faisceau beaucoup plus polarisé que la fluorescence. Dans un film mince (d'épaisseur inférieur à  $20 \mu\text{m}$ ), nous pouvons négliger l'ASE (émission spontanée amplifiée) dans la direction perpendiculaire au plan de la couche.

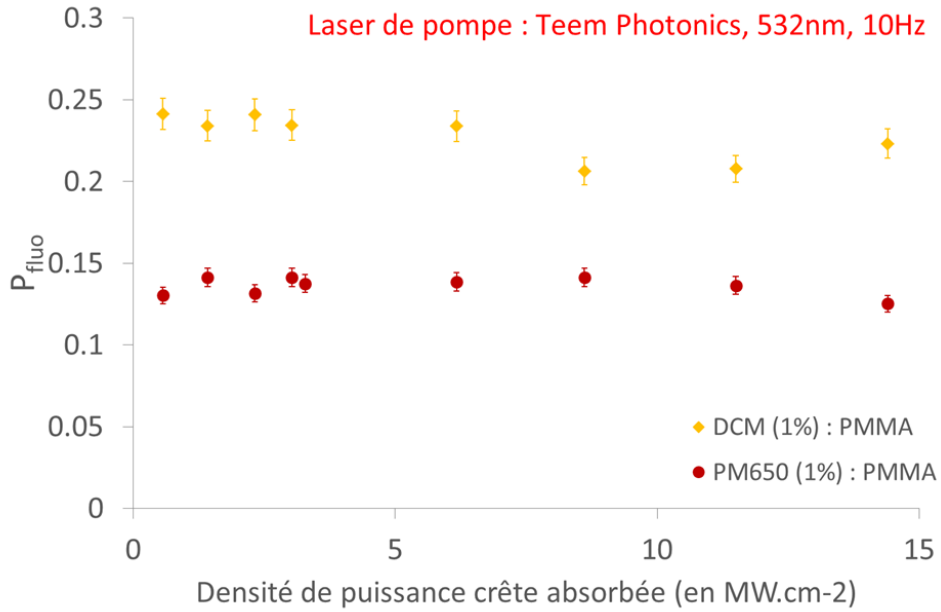


FIGURE 4.16 – Influence de la structure chimique sur le taux de polarisation de fluorescence. DCM et du PM650 dans le premier niveau excité. Résultats :  $P_{fluo \text{ DCM}} = 0.228 \pm 0.009$  et  $P_{fluo \text{ PM650}} = 0.136 \pm 0.005$ .

Le taux de polarisation de la fluorescence  $P_{fluo}$  est donc une signature du matériau. C'est en partie une des raisons pour laquelle la polarisation de la fluorescence est utilisée



en spectroscopie pour distinguer les différents états  $S_n$  ( $n \geq 1$ ) [Valeur, 2004]. En illustration, nous avons réalisé une mesure du taux de polarisation de la fluorescence pour une transition  $S_0 \rightarrow S_1$  et une transition  $S_0 \rightarrow S_n$  ( $n > 1$ ) pour ces deux matériaux, elle sera présentée plus loin dans le Chapitre. Cependant, pour savoir si ces valeurs sont à prendre pour des caractéristiques intrinsèques à une molécule ou si elles dépendent de l'environnement, nous avons besoin de mener une étude plus fine en fonction du taux d'incorporation (ou concentration) des molécules dans le PMMA.

#### 4.4.2 Transferts d'énergie et taux de polarisation en fluorescence

L'objectif de cette étude est d'obtenir  $P_{fluo}$  en fonction de la concentration  $c$  puis de déterminer par la suite, la polarisation limite ou fondamentale atteinte pour des concentrations qui tendent vers zéro. Comme nous l'avons vu précédemment, cette valeur devrait être égale à 0.5 dans le cas où les dipôles d'absorption et d'émission sont parallèles ( $\alpha = 0^\circ$ ), sinon à une valeur comprise entre -1/3 et 0.5, voir Fig.4.14.

L'expérience consiste à mesurer le taux de polarisation de la fluorescence des trois molécules DCM, PM650 et Rh640 pour différentes concentrations dans le PMMA. Pour chaque matériau, nous avons préparé une solution à 1.5 % en masse dans le PMMA, puis nous l'avons diluée pour obtenir des solutions dont la concentration en masse est comprise entre 1.25 % et 0.01 % dans le PMMA. L'avantage de cette technique par rapport à celle où chaque solution est préparée individuellement est que nous réduisons les erreurs possibles sur la pesée de la masse de colorant, puisque celle-ci n'est pesée qu'une seule fois et qu'entre chaque solution, seule la masse de PMMA diffère. Si nous avons préparé une solution individuelle à chaque fois, nous ferions une erreur sur la masse de colorant mais aussi sur la masse de PMMA. En dessous d'une concentration de 0.01 %, la dilution commence à devenir compliquée, car il faudrait soit prélever une toute petite quantité de la solution mère et dans ce cas, nous nous rapprochons de l'incertitude de mesure de notre balance, soit prélever une quantité raisonnable de la solution mère, mais rajouter une grande quantité de PMMA rendant l'homogénéisation difficile.

Le taux de polarisation de fluorescence est mesuré avec l'analyseur tournant suivant le protocole expérimental présenté dans le paragraphe précédent. De manière à comparer l'évolution de  $P_{fluo}$  en fonction de la concentration avec le modèle théorique de

#### 4.4. Polarisation de fluorescence du DCM, du PM650 et de la Rh640

Weber qui mène à l'équation (4.20), nous avons tracé pour chaque matériau, la quantité  $(1/P_{fluo} - 1/3)$  en fonction de  $c$ . Nous nous attendions donc à une évolution linéaire avec une ordonnée à l'origine qui nous donnera accès au degré de polarisation limite. Dans le cas où  $\alpha = 0^\circ$ , nous devrions obtenir  $P_{fluo} = P_0 = 0.5$ , c'est-à-dire  $(1/P_{fluo} - 1/3) = 5/3$ .

Les données expérimentales sont présentées en Fig.4.17 pour la Rh640, en Fig.4.18 pour le DCM et en Fig.4.19 pour le PM650. Les graphes a représentent  $(1/P_{fluo} - 1/3) = f(c)$  et les graphes b,  $P_{fluo} = f(c)$ , avec  $c$  en  $\text{mol.L}^{-1}$  et en pourcentage en masse dans le PMMA (le passage entre les deux unités est détaillé dans l'Annexe F).

Pour les courbes  $(1/P_{fluo} - 1/3) = f(c)$ , un ajustement linéaire est effectué sur les données et l'ordonnée à l'origine de cette droite nous permet d'accéder à la valeur du degré de polarisation limite. Pour les courbes  $P_{fluo} = f(c)$ , un ajustement théorique correspondant à la formule de Weber (équation (4.20)) est utilisé. La variable est la concentration  $c$  exprimée en  $\text{mol.L}^{-1}$ , et les paramètres que nous fixons sont  $\tau_{rot} \gg \tau$  (hypothèse des molécules rigides),  $\alpha = 0^\circ$  (quand il est possible),  $R_0$  le rayon de Förster calculé avec l'équation (4.16) et 1.68 est une constante dimensionnée. Le seul paramètre ajustable restant est donc  $2a$  qui représente « la plus petite distance entre deux molécules ». Nous ne pouvons la connaître avec précision, mais elle doit être de l'ordre de grandeur de la taille d'une molécule. Le Tableau 4.1 donne les rayons de Förster de ces trois molécules et une estimation grossière que nous avons faite de la « taille » des molécules en nous basant sur les distances entre les différentes liaisons atomiques.

Colorant	$R_0$ (en nm)	$2a$ (en nm)
Rh640	4.3	1.16
DCM	2.9	1.34
PM650	4.4	1.74

TABLE 4.1 – Rayon de Förster  $R_0$  calculé avec l'équation (4.16) et estimation de la distance « la plus petite entre deux molécules »  $2a$  pour les trois matériaux.

## Résultats

### Cas de la rhodamine 640

La Rh640 est un des matériaux pour lequel les données sur le degré de polarisation limite sont les plus nombreuses. Il nous sert donc de test de validation. Johansson a rap-

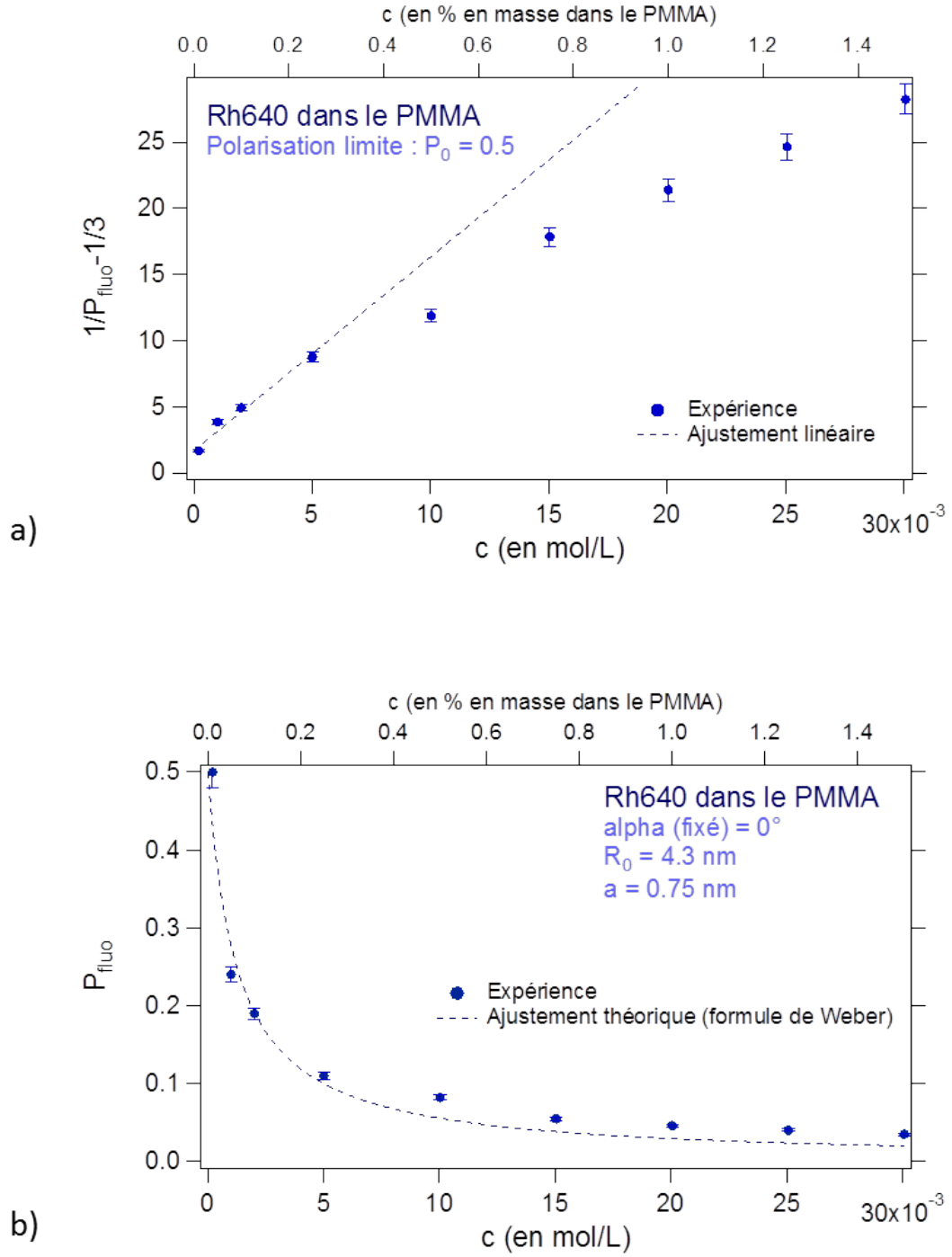


FIGURE 4.17 – Fluorescence de la Rh640 : PMMA. Représentation en a) de  $(1/P_{fluo} - 1/3) = f(c)$  et en b) de  $P_{fluo} = f(c)$ .

#### 4.4. Polarisation de fluorescence du DCM, du PM650 et de la Rh640

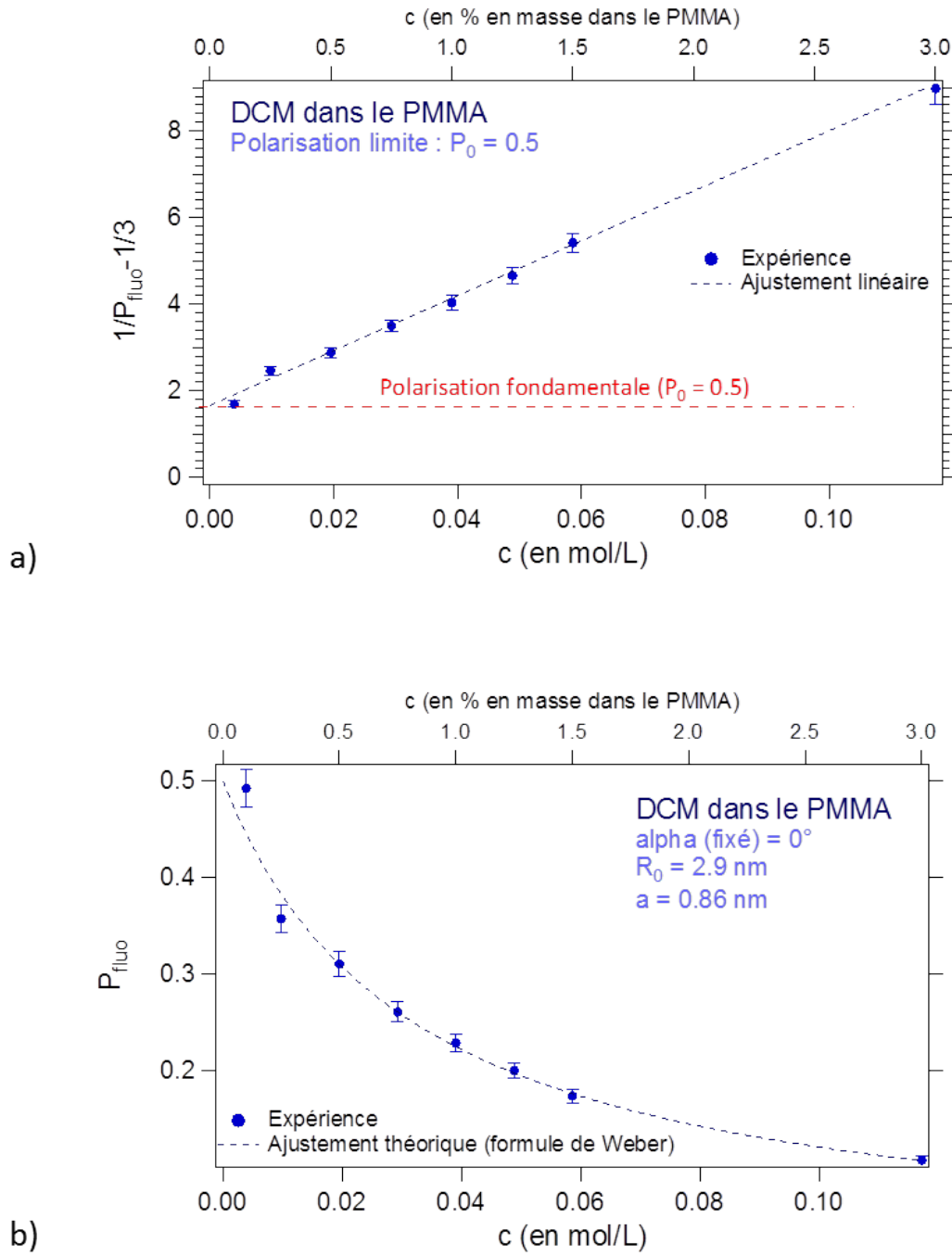


FIGURE 4.18 – Fluorescence du DCM : PMMA. Représentation en a) de  $(1/P_{fluo} - 1/3) = f(c)$  et en b) de  $P_{fluo} = f(c)$ .

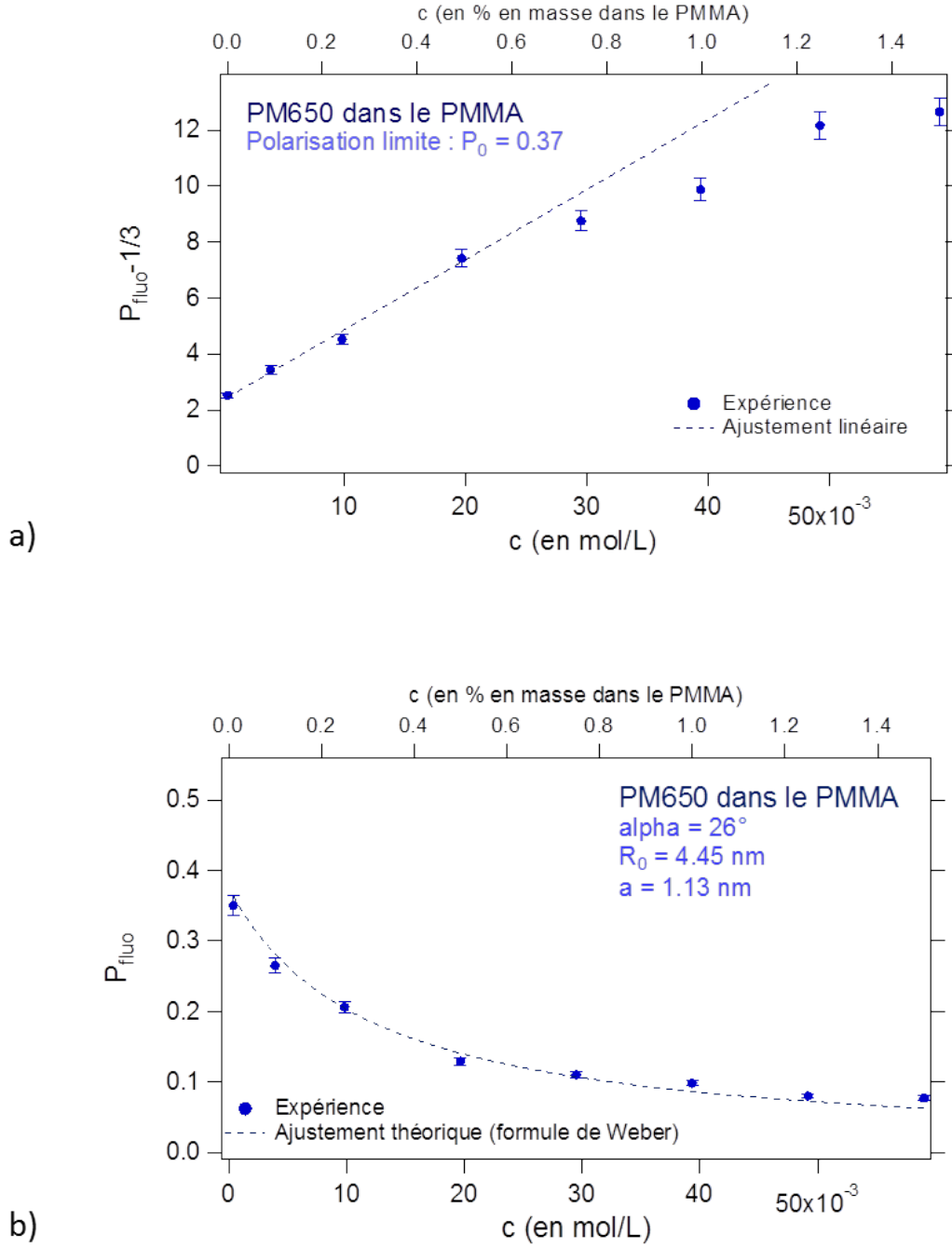


FIGURE 4.19 – Fluorescence du PM650 : PMMA. Représentation en a) de  $(1/P_{fluo} - 1/3) = f(c)$  et en b) de  $P_{fluo} = f(c)$ .

#### 4.4. Polarisation de fluorescence du DCM, du PM650 et de la Rh640

porté des mesures d'anisotropie limite dans différents xanthènes, y compris la Rh640, et a publié une valeur d'anisotropie  $r_0 = 0.373 \pm 0.002$ , ce qui correspond à un degré de polarisation limite (voir Annexe E et [Valeur, 2001])  $P_0 = 0.47$  [Johansson, 1990]. Une étude plus approfondie de Prazeres et al. a montré qu'en éliminant toutes les sources d'erreurs expérimentales, l'anisotropie limite était égale à l'anisotropie fondamentale, c'est-à-dire  $P_0 = 0.5$  [Prazeres et al., 2008]. Il est alors proposé de prendre la Rh640 comme une référence pour la détermination de degrés de polarisation limites. Le spectre d'excitation de polarisation de la Rh640 dans du glycérol, voir la Fig.4.20 issue de [Prazeres et al., 2008], montre que l'anisotropie limite est atteinte pour des longueurs d'onde supérieures à 500 nm, et est constante sur tout le niveau  $S_1$ . L'angle entre les dipôles d'absorption et d'émission est donc nul :  $\alpha = 0^\circ$ .

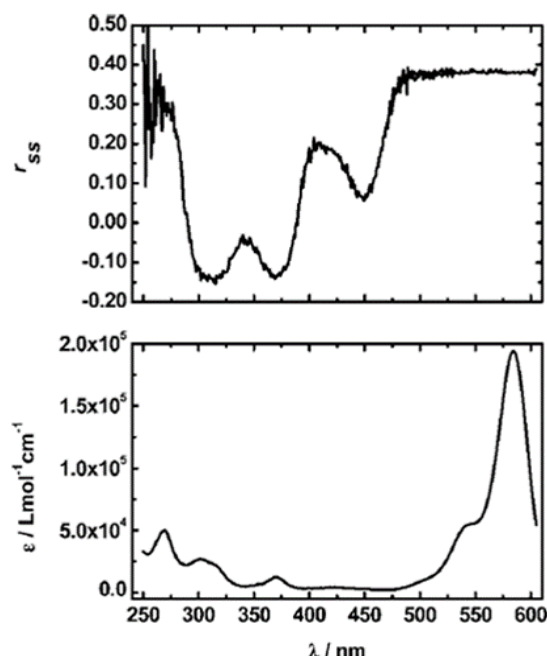


FIGURE 4.20 – En haut : spectre d'excitation de polarisation (donné ici avec l'anisotropie  $r$ ) de la Rh640 dans le glycérol. En bas : les différents paliers dans le spectre d'excitation permettent d'attribuer au spectre d'absorption différentes bandes de singulets. Ainsi, après la bande d'absorption  $S_0 \rightarrow S_1$ , nous pouvons voir émerger 6 bandes d'absorption  $S_1 \rightarrow S_n$  ( $n = 2$  à  $7$ ). Figures issues de [Prazeres et al., 2008].

Les résultats obtenus (voir Fig.4.17.a et Fig.4.17.b) montrent que la polarisation atteint bien la valeur de 0.5 pour des très faibles concentrations et qu'elle décroît fortement

quand la concentration augmente : les transferts d'énergie de type homo-FRET entre les molécules de colorant identiques jouent un rôle important dans la polarisation de la fluorescence. Nous pouvons constater que l'expérience s'accorde bien avec la théorie si nous nous contentons des concentrations les plus faibles. Un ajustement linéaire est possible sur tous les points, mais est peu réaliste à cause de la faible incertitude que nous avons estimé sur la valeur de  $P_{fluo}$  (quelques pourcents comme c'est le cas pour des mesures de  $P_{fluo}$  [Prazeres et al., 2008]). L'ajustement linéaire sur les premiers points conduit à une valeur de  $P_0$  égale à 0.5 qui est en accord avec les mesures de Prazeres. Au-delà d'une concentration de  $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , la polarisation mesurée est légèrement plus grande que celle prévue par le modèle. Une hypothèse possible que nous pouvons avancer serait la présence d'agrégats ou de dimères à fortes concentrations : ces espèces absorbent, mais ne participent pas à l'émission, cela reviendrait à considérer une concentration effective plus faible et à limiter le nombre de transferts avant l'émission de lumière. Nous pouvons aussi penser qu'à plus forte concentration, le quenching est particulièrement important : les molécules qui transfèrent leur énergie au lieu d'émettre un photon ont donc plus de chance de le faire vers un centre non émissif qui ne contribue en aucun cas à la fluorescence. Celles qui restent et émettent sont donc statistiquement des molécules davantage orientées parallèlement au champ électrique excitateur, d'où une valeur de  $P_{fluo}$  plus grande qu'attendue. Ces hypothèses resteront à être vérifiées hors du cadre de la thèse. Notamment, il est nécessaire de refaire ces expériences en atmosphère inerte contrôlée (en boîte à gants) et de faire des statistiques comme nous l'avons fait sur les expériences de dégradation. Il est en effet indispensable de montrer que les faibles écarts au modèle de Weber constatés à forte concentration sont répétables et significatifs.

#### Cas du DCM

La littérature est moins généreuse concernant les données sur la polarisation limite du colorant DCM, mais plusieurs études lui ont été consacrées à l'ENS de Cachan, notamment lors de la thèse de Véronique Le Floch'h. Des mesures d'anisotropie ont été menées et ont conduit à une estimation de l'angle entre les dipôles d'absorption et d'émission, évalué à  $37^\circ$  correspondant donc à un degré de polarisation limite  $P_0$  de 0.25 [Le Floch'h, 2004].

Les données présentées en Fig.4.18.a et en Fig.4.18.b suggèrent que nous avons également pour le DCM une polarisation limite égale à  $P_0 = 0.5$  avec un ajustement linéaire très bon sur l'ensemble des points de mesure jusqu'à des concentrations de  $0.11 \text{ mol.L}^{-1}$  soit 3 % en masse de colorant dans le PMMA. L'absence de fléchissement de la courbe (comme

#### 4.4. Polarisation de fluorescence du DCM, du PM650 et de la Rh640

nous l’observons pour la Rh640) à fortes concentrations peut signifier une agrégation plus faible dans le DCM. Cela est tout à fait envisageable avec l’observation expérimentale : il est possible de fabriquer des échantillons dopés à 5 % en DCM, mais impossible avec la rhodamine en raisons de problèmes de solubilité.

##### Cas du PM650

Enfin, le choix du PM650 a été fait pour sa photostabilité et une absorption possible à 532 nm. Nous l’avons sélectionné au sein de la famille des pyrrométhènes, car il existe une étude où le degré de polarisation a été mesuré dans le PM650 incorporé dans du PMMA, à la fois en fluorescence et en laser [Lam and Damzen, 2003].

Les résultats expérimentaux sont présentés en Fig.4.19.a. et en Fig.4.19.b. Un ajustement linéaire est possible sur l’ensemble des points, mais contrairement aux cas précédents, il est sûr et certain que la polarisation limite ne vaut pas 0.5. Une valeur  $P_0 = 0.37$  a pu être déduite à partir de l’ajustement linéaire. Dans [Lam and Damzen, 2003], une valeur proche a été mesurée ( $P_0 = 0.33$ ) dans un bloc massif de PMMA faiblement dopé ( $c = 4.10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>) permettant ainsi d’exclure un effet important d’homo-FRET.

## Discussion

En conclusion, nous avons mis en évidence que pour les concentrations typiquement utilisées dans des films minces, les effets des transferts d’énergie sont prépondérants et conduisent à des taux de polarisation en fluorescence inférieurs au degré de polarisation limite, définie comme la limite à la concentration nulle de  $P_{fluor}$ . Nous avons pu établir que la polarisation limite est de 0.5 pour la Rh640 et le DCM, mais qu’elle est inférieure pour le PM650 ( $P_0 = 0.37$ ).

Voyons maintenant quelles sont les raisons qui font que la polarisation limite, c’est-à-dire à concentration nulle et dans un milieu rigide, soit différente de la polarisation fondamentale  $P_0 = 0.5$  et si elles peuvent nous aider à comprendre les valeurs obtenues. Des explications sont proposées dans [Valeur, 2001], box 5.1 et dans [Prazeres et al., 2008]. Elles sont regroupées de la sorte :

- les biais expérimentaux dus à l’utilisation d’un objectif à grande ouverture numérique ou d’éléments réfléchissants (qui polarisent donc partiellement) sur le chemin du faisceau sont une cause de dépolarisation. Ces biais peuvent ne pas être pris en compte dans nos expériences, car elles se font sur une même ligne avec un seul



détecteur et des optiques très peu ouvertes.

- les effets parasites liés à la matrice qui font partis des dépolarisations dues à des biréfringences induites, à la diffusion de la fluorescence... Nous pouvons aussi négliger ces effets ici, car ils ne sont pas visibles sur le laser de pompe qui après être passé à travers l'échantillon reste totalement polarisé rectilignement par exemple.
- les effets intrinsèques liés à la molécules. En théorie, la direction du dipôle de transition est déterminée, dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, uniquement par la partie électroniques des fonctions d'onde des états initiaux et finaux de la transition [Atkins and De Paula, 2008]. Puisque l'absorption et l'émission ont lieu entre des niveaux vibrationnels différents des états  $S_1$  et  $S_0$ , alors même si les moments de transition d'absorption et d'émission ont une norme différente, la direction est la même. Par conséquent, l'angle  $\alpha$  doit être nul et  $P_0$  vaut 0.5 aux grandes longueurs d'onde. Au sein d'une même transition électronique ( $S_0 \rightarrow S_1$ ),  $P$  ne doit donc pas dépendre de la longueur d'onde, c'est ce qui est observé sur les spectre d'excitation de polarisation (voir par exemple la Fig.4.20) qui montrent toujours un plateau pour les grandes longueurs d'onde. Des exceptions à cette règle peuvent avoir plusieurs origines telles que des bandes électroniques mélangées (l'état excité  $S_1$  contient une petite part de  $S_2$  qui lui possède un moment de transition différent), des vibrations de torsion autour de la position d'équilibre (de même que pour la diffusion rotationnelle, celles-ci devraient disparaître à basse température, mais aussi dans une matrice solide) ou bien une géométrie différente de la molécule entre l'état excité et l'état fondamental.

La dernière cause de dépolarisation est celle qui nous intéresse le plus. En effet, pour le DCM, l'excitation à 532 nm se fait dans la queue du spectre d'absorption (le maximum d'absorption est autour de 460 nm, voir Fig.B.7), l'absorption est donc purement dans l'état  $S_1$ . De même pour la Rh640, le spectre d'excitation de polarisation (voir Fig.4.20) montre que l'absorption est encore dans le  $S_1$ , même si le maximum d'absorption est à 590 nm. Pour ces deux matériaux, le taux de polarisation limite est de 0.5, car l'absorption et l'émission mettent en jeu uniquement les niveaux  $S_0$  et  $S_1$ . Par contre pour le PM650, son maximum d'absorption est à 600 nm et une bosse correspondant vraisemblablement au niveau  $S_2$  est présente autour de 500 nm (voir Fig.B.5). Nous pouvons alors supposer que la valeur mesurée pour la polarisation limite dans le PM650 est liée à des bandes électroniques mélangées, une mesure du spectre d'excitation de polarisation pour valider

#### 4.5. Polarisation des VECSOLs

cette hypothèse est prévue.

Une dernière remarque concerne la valeur du temps de diffusion rotationnelle de 6.8 ns pour le PM650 dans le PMMA donnée dans l'article de [Lam and Damzen, 2003]. Elle a été obtenue à partir d'une formule utilisant la valeur du taux de polarisation limite que les auteurs ont supposé égal à 0.5, alors qu'ils obtiennent  $P_0 = 0.33$ . Ce temps caractéristique est à discuter pour des molécules dans un polymère solide, car il est de l'ordre de ceux donnés pour des molécules dans des solvants liquides, or les molécules diffusent avec beaucoup plus de lenteur dans un solide que dans un liquide.

#### 4.4.3 Polarisation de la fluorescence pour une excitation dans l'état $S_n$ ( $n > 1$ )

Cette dernière expérience n'est pas complète, mais elle illustre simplement le fait que pour un niveau excité  $S_n$  avec  $n > 1$ , le taux de polarisation  $P_{fluo}$  n'est pas égale à  $P_0$ .

Les films minces de colorant DCM et PM650 à 1 % en masse dans le PMMA sont excités avec un laser Nd :YAG triplé en fréquence à 355 nm. L'émission a lieu depuis l'état  $S_1$  après des désexcitations non radiatives. Nous constatons que pour les deux matériaux, la fluorescence est totalement dépolarisée, voir les Fig.4.21.a et b. Le fait que la polarisation de la fluorescence soit nulle n'est pas claire. Pour comprendre ce résultat, il faudrait réaliser pour les deux matériaux des spectres d'excitation de polarisation. Nous avons cependant remarqué que sur plusieurs spectres de polarisation de matériaux différents comme sur le spectre de la Rh6640 en Fig.4.20, la valeur de  $P_0$  est très proche de zéro autour de 355 nm (région où des bandes excitées se mélangent). L'hypothèse que nous proposons est un mixage complexe entre de nombreux états singulets  $S_n$  ( $n > 1$ ) qui est responsable de la dépolarisation complète de la fluorescence.

### 4.5 Polarisation des VECSOLs

Précédemment, nous nous sommes intéressés à la polarisation de la fluorescence et nous avons pu observer que la polarisation dépendait de la structure chimique, mais aussi de la concentration en molécules. Voyons maintenant ce qui se passe pour la polarisation de l'émission stimulée dans les VECSOLs.

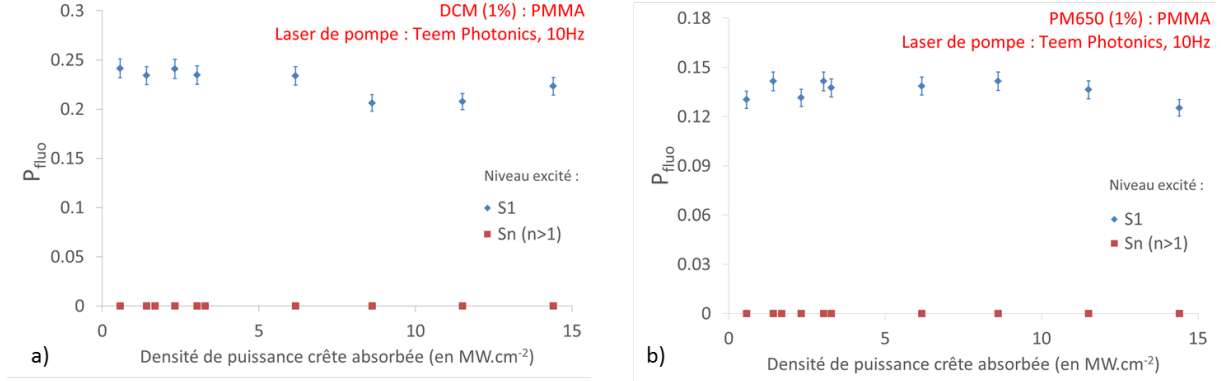


FIGURE 4.21 – Polarisation de la fluorescence pour une excitation dans l'état  $S_n$  ( $n > 1$ ) des molécules a) de DCM (1 %) : PMMA et b) de PM650 (1 %) : PMMA.

#### 4.5.1 Polarisation en laser pour un pompage dans l'état $S_1$

Nous commençons cette étude par mesurer simplement la polarisation du VECSOL pompé dans le premier niveau singulet  $S_1$ . Nous étudierons deux états de polarisation du laser de pompe : dans un premier temps, une polarisation rectiligne de la pompe sera utilisée, puis dans un second temps, ce sera avec une polarisation circulaire que nous travaillerons.

##### Polarisation rectiligne du laser de pompe

Etant donné que le laser de pompe Teem Photonics est polarisé rectilignement, il a été naturel de commencer par étudier la polarisation du VECSOL pompé avec cet état de polarisation. La mesure est présentée, ici, pour un VECSOL PM650 (1 %) : PMMA, mais des mesures ont également été faites pour la Rh640 et le DCM. Elles seront présentées plus loin dans le Chapitre lorsque nous nous intéresserons à l'effet de la concentration.

La Fig. 4.22 donne l'allure typique d'un signal de polarisation que nous enregistrons. Celle-ci a été acquise à une énergie de pompe égale à deux fois le seuil d'émission laser. Les parties correspondent aux différents moments d'acquisition :

- la partie A est le « zéro » que nous faisons en coupant le faisceau de pompe. Cette valeur est importante, car elle nous permet de connaître le bruit ambiant, valeur que nous devons soustraire ensuite pour ne pas fausser le calcul du taux de polarisation en laser,  $P_{\text{VECSOL}}$ .

#### 4.5. Polarisation des VECSOLs

- la partie B est le signal laser enregistré avec l'analyseur immobile et son axe parallèle à la polarisation rectiligne du laser de pompe.
- la partie C est le signal laser mesuré avec cette fois-ci l'analyseur en mouvement. Au départ, son axe est parallèle à la polarisation de la pompe. L'intensité que nous mesurons est donc maximale. Lorsqu'il arrive dans une position perpendiculaire à la polarisation du laser de pompe, l'intensité mesurée est nulle, car rien transmis par l'analyseur. Pour toutes les orientations possibles entre ces deux cas extrêmes, l'intensité transmise est proportionnelle à  $\cos^2\theta$  où  $\theta$  est l'angle entre l'axe neutre de l'analyseur et la polarisation du laser organique (loi de Malus), d'où un profil d'intensité analysé sinusoïdal.

Nous observons que ce signal redescend parfaitement à zéro. Le VECSOL est donc complètement polarisé rectilignement comme le laser de pompe. Par ailleurs, une mesure à une énergie de pompe égale à 10 fois l'énergie seuil d'émission laser a été réalisée et nous avons constaté également que la polarisation du VECSOL était parfaitement polarisé rectilignement comme le laser de pompe.

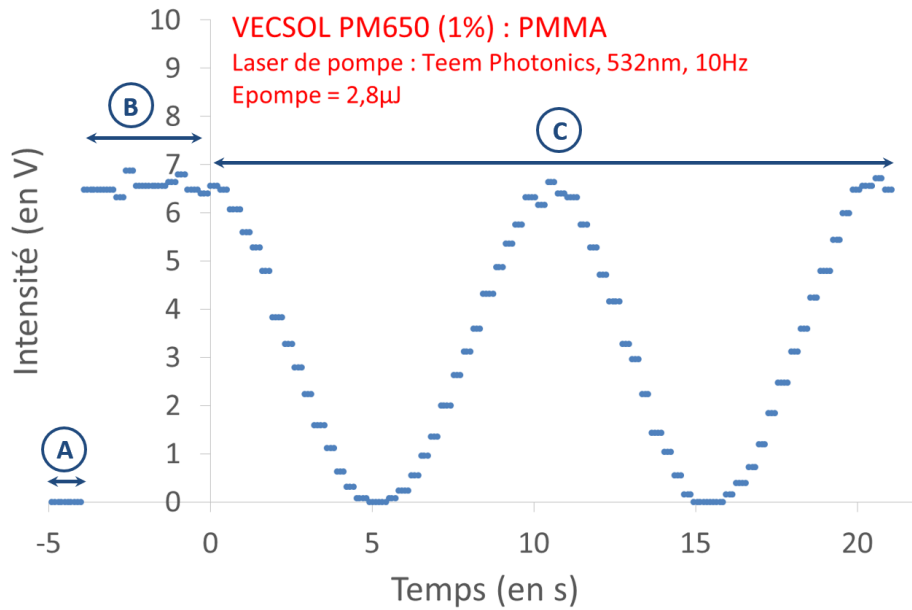


FIGURE 4.22 – Polarisation du VECSOL PM650 (1 %) : PMMA pompé dans l'état  $S_1$  avec le laser Teem Photonics (532 nm, 10 Hz) dont la polarisation est rectiligne,  $E_{pompe} = 2.8 \mu J$  soit 2 fois le seuil d'émission laser.

La conclusion est la polarisation du VEC SOL est identique à celle de la pompe quand celle-ci est rectiligne et l'énergie de pompe n'a pas d'effet sur sa polarisation. En fluorescence, nous avons également noté l'indépendance de l'énergie du laser de pompe sur le taux de polarisation de la fluorescence, mais sa valeur était toujours inférieure à 1, en plus elle dépendait de la concentration des molécules de colorant dans le PMMA. Ici,  $P_{VECSOL} = 1$  même pour une concentration de 1 % en masse dans le PMMA (en fluorescence, pour cette même concentration, nous avons  $P_{fluo} = 0.136 \pm 0.003$ ). L'explication prend sa source dans la polarisation en fluorescence : puisque le degré de polarisation de la fluorescence est positif, cela signifie qu'il y a davantage de molécules excitées avec un moment de transition d'absorption parallèle à la polarisation du laser de pompe. Ces molécules émettent spontanément dans la direction parallèle à la polarisation de la pompe et comme l'émission stimulée amplifie ces photons (un peu plus nombreux que les autres), cette polarisation s'impose après quelques allers-retours dans la cavité et le laser est finalement totalement polarisé.

### **Polarisation circulaire du laser de pompe**

Nous venons de voir que pour une polarisation du laser de pompe rectiligne, la polarisation du VEC SOL était complètement polarisé rectilignement. Que devient cette polarisation avec un laser de pompe polarisé circulairement cette fois-ci ? Une polarisation circulaire est une somme de deux polarisations rectilignes d'égale intensité et déphasées de  $\pi/2$ . Nous nous attendions donc à obtenir une émission laser complètement dépolarisée,  $P_{VECSOL} = 0$ .

Nous créons une polarisation circulaire pour le laser de pompe Teem Photonics en utilisant une lame quart d'onde à 532 nm, avec ses axes neutres inclinés à  $45^\circ$  par rapport à la direction de la polarisation linéaire incidente. Le dispositif expérimental est présenté en Fig.4.23.

L'acquisition temporelle est présentée en Fig.4.24. Elle a été obtenue avec un VEC SOL Rh640 (1 %) : PMMA. Nous mesurons d'une part le signal de pompe et d'autre part, le signal laser d'abord, juste après l'analyseur fixe, puis après rotation de l'analyseur pour une polarisation circulaire du laser de pompe. Même si nous n'arrivons pas à rendre la polarisation du laser de pompe tout à fait circulaire (il subsiste des oscillations de l'intensité après l'analyseur tournant), nous constatons que la mesure du degré de polarisation est

#### 4.5. Polarisation des VECSOLs

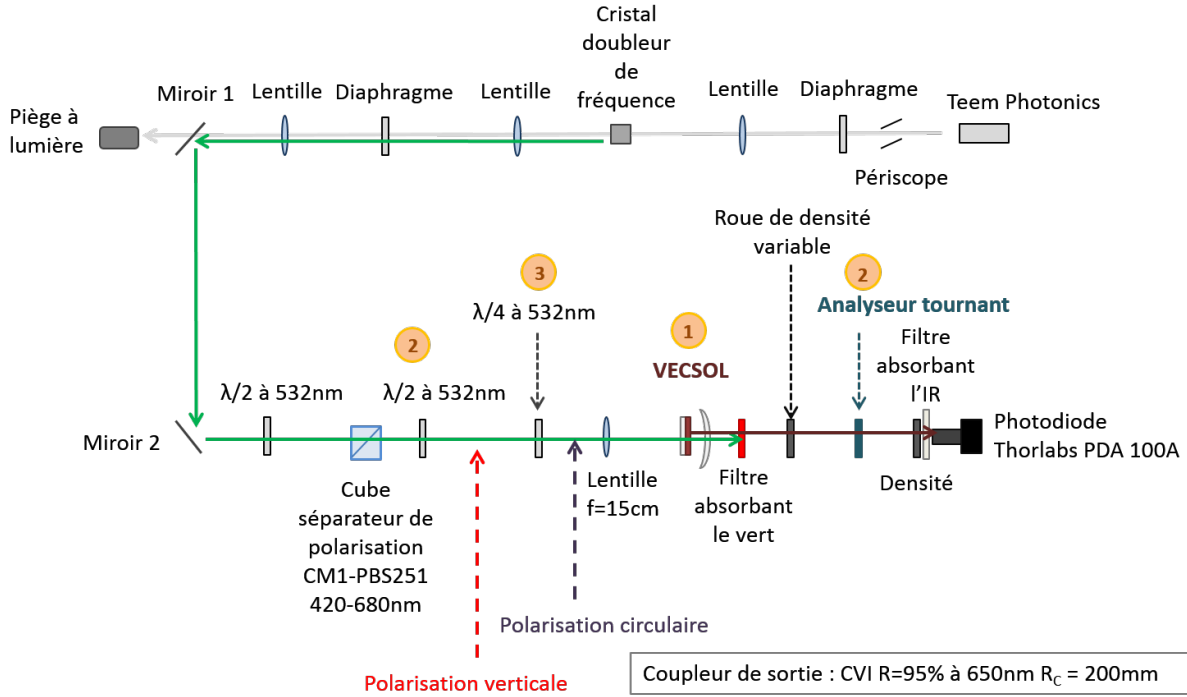


FIGURE 4.23 – Montage pour rendre la polarisation du faisceau de pompe Teem Photonics circulaire. 1) Tout d’abord, la cavité a été désalignée pour ne s’intéresser qu’au laser de pompe, puis 2) nous croisons la deuxième lame demi-onde et l’analyseur tournant pour annuler la transmission du laser de pompe, et enfin 3) nous insérons une lame quart d’onde et nous cherchons la position pour laquelle la transmission du laser de pompe est maximale, ce qui correspond à une orientation des axes neutres de la lame à  $45^\circ$  par rapport à la direction de l’analyseur.

proche de zéro. Cette valeur peut correspondre à un faisceau dépolarisé (somme de polarisations linéaires de directions quelconques) ou bien à un faisceau polarisé circulairement. Pour discriminer ces deux possibilités, nous avons rajouté une lame quart d’onde tournante avant l’analyseur fixe. Si la polarisation est circulaire, alors nous devrions retrouver une modulation avec un moment où le signal redescend exactement à zéro correspondant à une polarisation rectiligne. En revanche, si le faisceau est dépolarisé, alors il n’y aura pas de modulations. Comme nous le pensons au départ, c’est ce dernier cas évoqué que nous observons : le laser est bien dépolarisé, car toutes les molécules sont excitées avec la même probabilité.

Cette expérience montre qu’une polarisation circulaire du laser de pompe ( $P_{pompe} =$

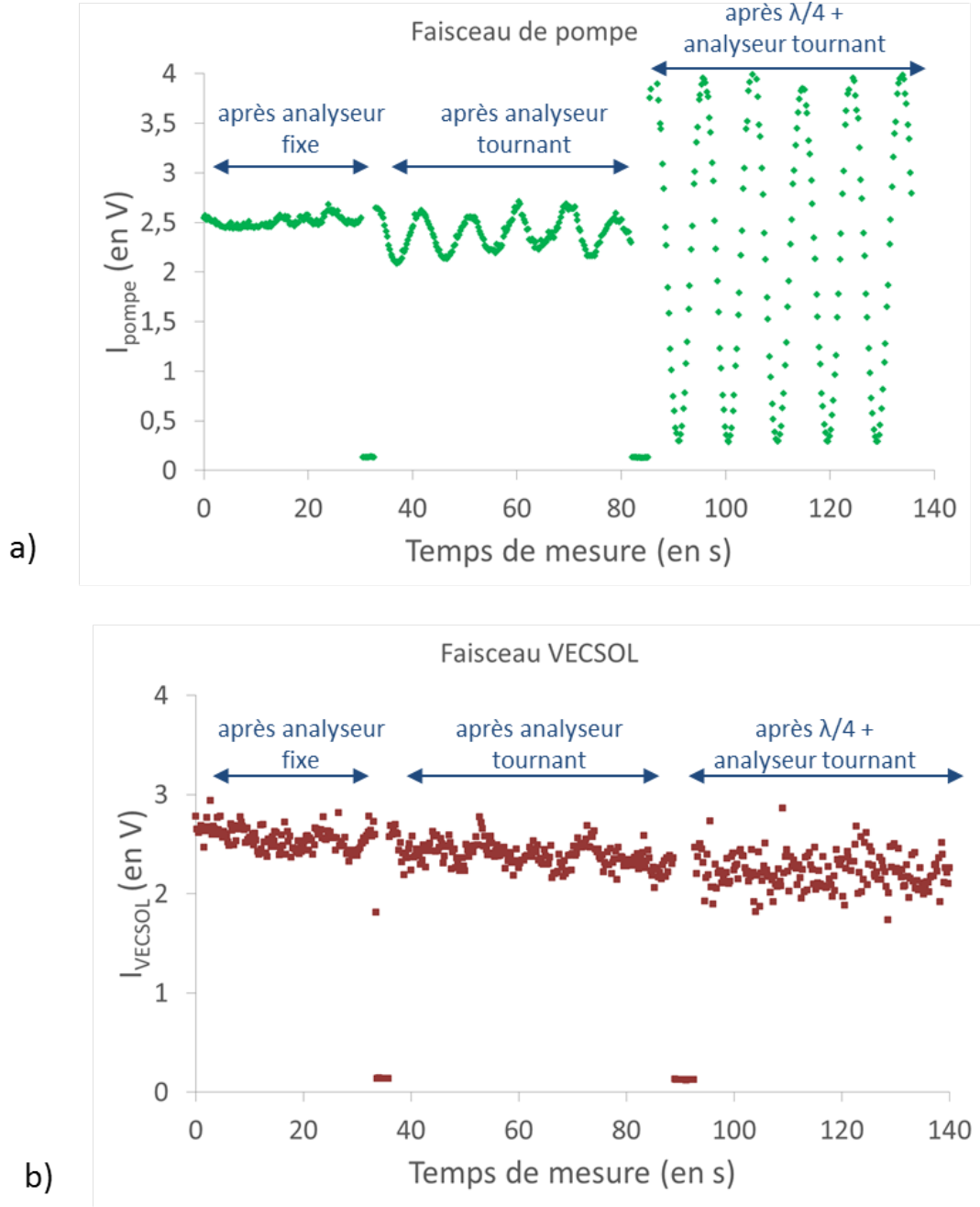


FIGURE 4.24 – VECSOL Rh640 (1 %) : PMMA pompé dans l'état  $S_1$  avec le laser Teem Photonics (532 nm, 10 Hz) dont la polarisation est rendue circulaire. Sont représentés en a) le signal du laser de pompe et en b) le signal du laser.

#### 4.5. Polarisation des VECSOLs

0) peut rendre le faisceau laser dépolarisé avec un degré de polarisation nul également,  $P_{VECSOL} = 0$ .

##### 4.5.2 Contrôle du taux de polarisation en laser par l'ellipticité de la polarisation de la pompe

Pour changer la polarisation du laser de pompe, nous utilisons la lame quart d'onde. En choisissant différentes positions pour ses axes, nous pouvons obtenir une polarisation rectiligne (quand ses axes neutres sont à  $45^\circ$ ) ou elliptique (pour toutes les positions intermédiaires).

La Fig.4.25 montre que l'intensité laser n'est pas influencée par la polarisation du laser de pompe. Ce résultat permet de valider l'hypothèse que nous avons faite sur la répartition homogène des molécules de colorant dans le PMMA.

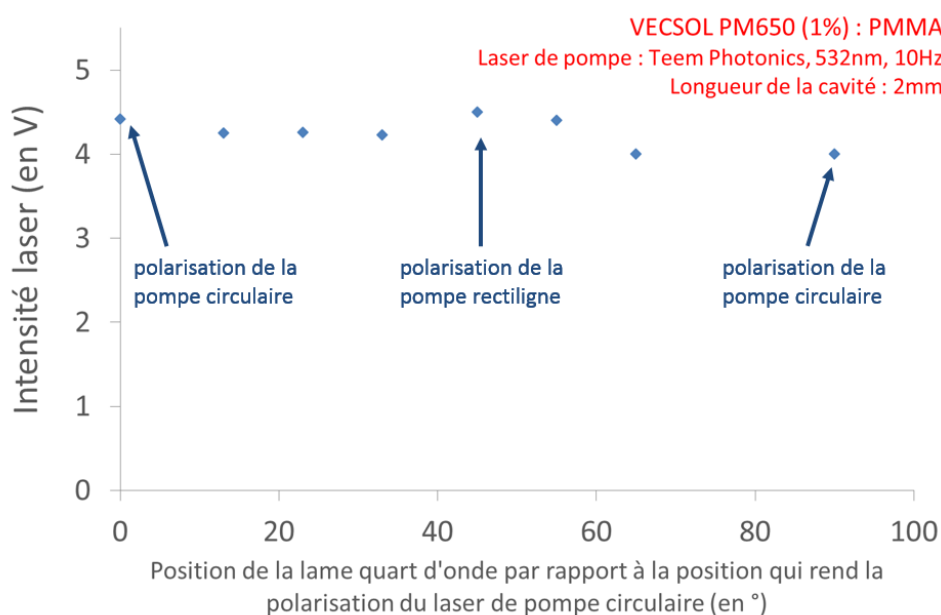


FIGURE 4.25 – Intensité du VECSOL PM650 en fonction de la polarisation du laser de pompe Teem Photonics.

Le degré de polarisation en laser en fonction de l'ellipticité de la polarisation du laser de pompe est présenté en Fig.4.26. Un VECSOL PM650 (1 %) : PMMA. Nous retrouvons les résultats précédents : pour une polarisation du laser de pompe rectiligne, la polarisation



du laser à base de PM650 est aussi rectiligne et pour une polarisation « circulaire » du laser de pompe, le laser devrait être dépolarisé  $P_{VECSOL} = 0$ , mais nous avons  $P_{VECSOL} = 0.2$ . Ceci est dû au fait que nous n'avons pas réussi à rendre la polarisation du laser de pompe totalement circulaire. Cette courbe apporte une information supplémentaire : les valeurs intermédiaires entre les deux états de polarisation rectiligne et circulaire. Elle montre qu'il est possible de générer n'importe quel degré de polarisation partielle entre 0.2 et 1 en jouant simplement sur la rotation d'une lame quart d'onde.

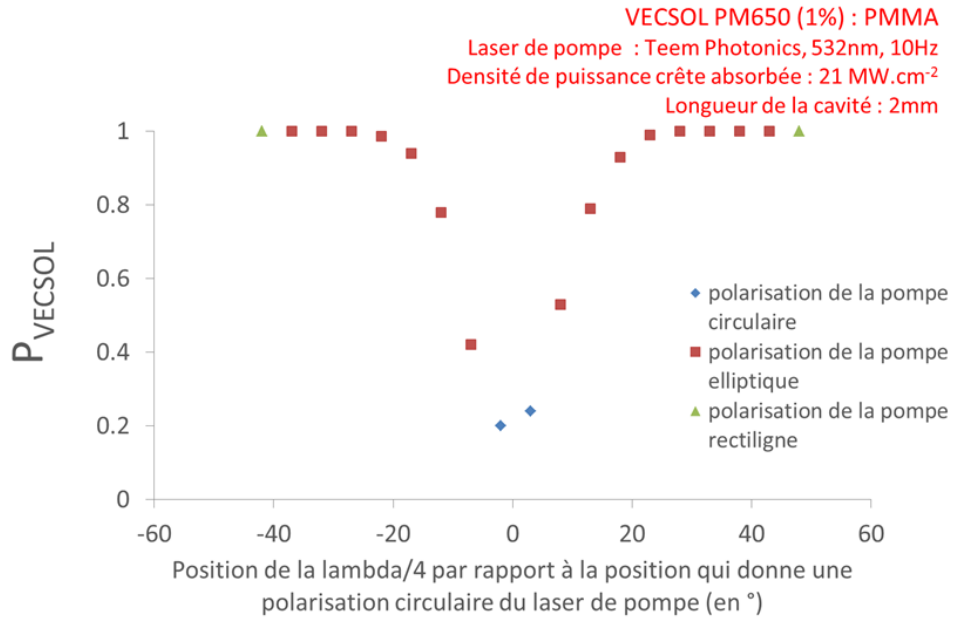


FIGURE 4.26 – Taux de polarisation VECSOL PM650 (1 %) : PMMA en fonction de l'ellipticité de la polarisation du laser de pompe Teem Photonics (532 nm, 10 Hz).

### 4.5.3 Evolution du taux de polarisation en laser en fonction de la concentration

Nous avons vu dans la partie dédiée à l'étude de la polarisation de la fluorescence que la concentration de colorant avait une importance dans le degré de polarisation de la fluorescence à cause du phénomène d'homo-FRET ou de transferts d'énergie non radiatifs résonnants entre molécules du fait du recouvrement non nul entre le spectre d'absorption et d'émission. Se passe-t-il le même phénomène sur le degré de polarisation en régime

#### 4.5. Polarisation des VECSOLs

laser ?  $P_{VECSOL}$  devient-il inférieur à 1 à fortes concentrations ?

Les résultats sont présentés en Fig.4.27. Pour les trois lasers à base de DCM, PM650 et Rh640, nous constatons que  $0.95 < P_{VECSOL}$  quelle que soit la concentration.

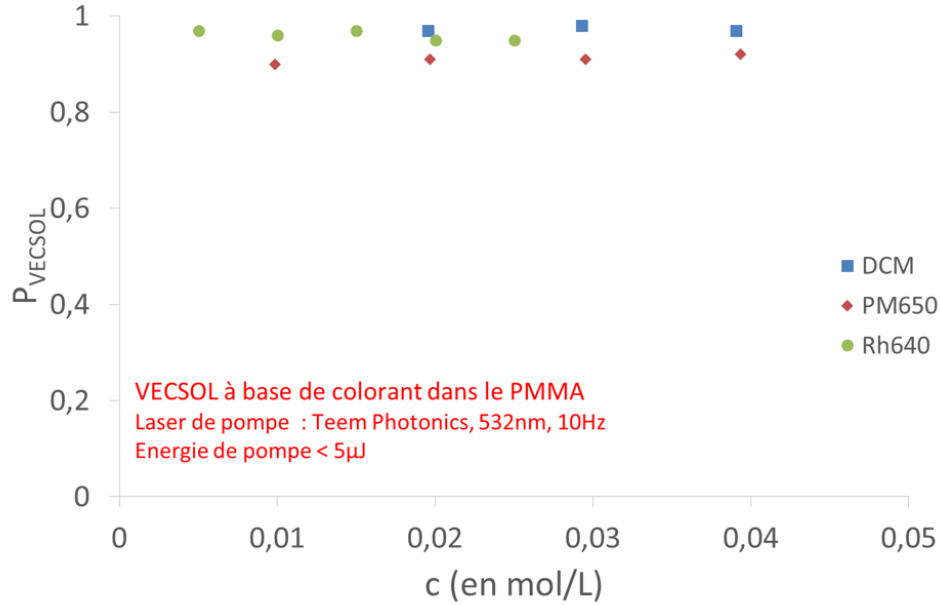


FIGURE 4.27 – Influence de la concentration en colorant sur le taux de polarisation en laser. Molécules étudiées : DCM, PM650 et Rh640 dans le PMMA. Laser de pompe Teem Photonics (532 nm, 10 Hz) polarisé rectilignement.

L'interprétation peut se faire en comparant trois débits de désexcitation (exprimés en  $s^{-1}$ ) possibles pour les molécules excitées dans le niveau  $S_1$  :

- le débit de fluorescence,  $1/\tau$  où  $\tau$  est le temps de vie de la fluorescence.
- le débit de transfert d'énergie vers une molécule distante de  $r$ ,  $k_T(r)$  dont l'expression est donnée par l'équation (4.15).
- le débit d'émission stimulée,  $\sigma_{em} I$  où  $\sigma_{em}$  est la section efficace d'absorption (en  $m^2$ ) et  $I$  est l'intensité intracavité en photons par  $m^2$  et par  $s$ .

Dès que la distance  $r$  entre les molécules devient plus petite que le rayon de Förster, le transfert d'énergie devient plus efficace que l'émission de fluorescence. Dans un VEC-SOL, il a été montré que le débit d'émission est très rapide au cours de l'impulsion : il devient plus grand que le débit de fluorescence, c'est-à-dire  $I_{sat} = 1/(\sigma_{em} \tau) < I$  [Rabbani-Haghighi, 2011]. L'indépendance de  $P_{VECSOL}$  avec la concentration montre donc

que le phénomène d'émission stimulée est assez rapide et intense pour dépeupler efficacement l'état excité  $S_1$  avant que le transfert d'énergie n'ait le temps de se faire vers d'autres molécules.

Nous avons déjà rencontré ce phénomène de compétition entre plusieurs processus de désexcitation lorsque nous avons étudié la photodégradation : l'émission stimulée rentrait en concurrence avec le taux de photodégradation qui peut être vu comme un débit de pertes de l'état  $S_1$  vers un état « noir » (radical ou triplet, par exemple) où il n'y a plus d'émission radiative possible. L'émission stimulée permettait de réduire le taux de photodégradation.

#### 4.5.4 Polarisation en laser pour un pompage dans l'état $S_n$ ( $n>1$ )

La conclusion de l'étude de la polarisation de la fluorescence dans des états singulets  $S_n$  ( $n>1$ ) était que le taux de polarisation dans ces états est très différent de celui pour une excitation dans le premier état singulet  $S_1$ . En configuration laser, pour un pompage dans le  $S_1$  avec une polarisation de la pompe rectiligne, la polarisation du VEC SOL était aussi rectiligne comme le laser de pompe. Qu'en est-il du taux de polarisation pour un pompage dans les états singulets supérieurs avec une polarisation de pompe rectiligne ?

En pompage dans le  $S_1$  (à 532 nm), la polarisation du laser est complète ( $P_{VECSOL} = 1$ ) et suit la polarisation du laser de pompe mais pour un pompage à 355 nm, nous constatons que le taux de polarisation prend des valeurs différentes de 1, voire négatives en fonction du colorant et de la densité de puissance crête absorbée, voir Fig.4.28. Les deux matériaux se comportent différemment : le laser DCM se « dépolarise » ( $P_{VECSOL} < 1$ ) avec la densité de puissance crête absorbée, mais reste positif, tandis que le laser PM650 présente un taux de polarisation négatif qui varie plus fortement avec la densité de puissance crête absorbée.

Ces résultats sont assez difficiles à interpréter, d'autant plus qu'il faudrait considérer également la photodégradation qui est beaucoup plus rapide en pompage à 355 nm qu'à 532 nm et rend certaines mesures imprécises (même en faisant tourner l'analyseur à la vitesse maximale, le laser se dégrade en quelques secondes ce qui laisse à peine quelques tours d'analyseur). Si nous supposons que la valeur mesurée en fluorescence est proche de zéro mais légèrement positive pour le DCM et légèrement négative pour le PM650 (voir Fig.4.21), alors nous pouvons utiliser le même argument que pour une excitation dans le

#### 4.5. Polarisation des VECSOLs

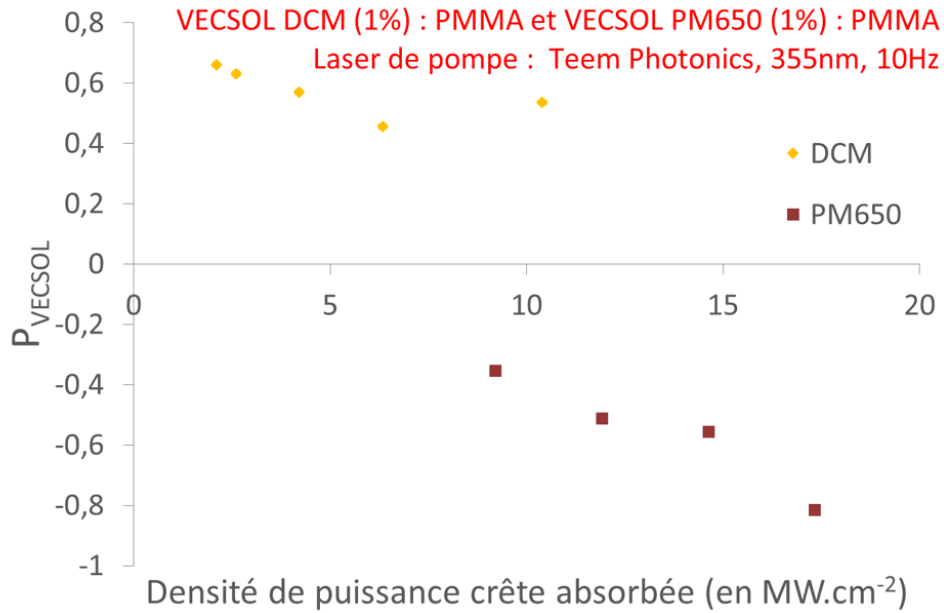


FIGURE 4.28 – Taux de polarisation des VEC SOLs DCM et PM650 (1 %) : PMMA. Une dépolari sation semble s’opérer avec la densité de puissance crête absorbée pour le laser DCM, alors que c’est un changement de polarisation qui paraît se produire pour le laser PM650.

$S_1$  : l’anisotropie de gain même si elle est faible sera amplifiée par l’oscillation laser et conduira à un taux de polarisation positif pour le DCM et négatif pour le PM650. La polarisation devrait alors tendre vers +1 pour le DCM et -1 pour le PM650 pour des puissances de pompe plus importantes. Cela semble être le cas pour le PM650, mais pas pour le DCM. Le pompage dans les états singulets  $S_n$  ( $n > 1$ ) n’a que peu d’intérêt à cause de la photodégradation très rapide qui rend les mesures difficiles.

##### 4.5.5 Polarisation de laser et dégradation du laser

Dans cette dernière partie, nous avons cherché à essayer de savoir s’il serait possible de sélectionner la population de molécules à exciter en utilisant la polarisation du laser de pompe pour améliorer le problème de la dégradation. En effet, si les molécules sont excitées dans le  $S_1$  avec une polarisation du laser de pompe rectiligne, alors nous avons vu que la polarisation du laser suivait la polarisation du laser de pompe et nous avons expliqué que ce serait dû au fait que ce sont les molécules orientées dans l’espace avec un moment

de transition d'absorption parallèle à la direction du champ électrique incident qui sont excitées majoritairement et qui imposent leur polarisation au laser. Les molécules dont le moment de transition est orthogonal devraient donc être préservées et en changeant la polarisation rectiligne du laser de pompe au cours de la dégradation, nous devrions voir le signal laser ré-augmenter un peu.

Pour se faire, nous utilisons comme laser de pompe le Teem Photonics. La longueur d'onde de travail est de 532 nm : les molécules sont donc excitées dans le  $S_1$ . Le laser est un VEC SOL PM650 (1 %) : PMMA. Le dispositif expérimental est le même que celui présenté en Fig.4.23 sauf que la lame quart d'onde est inutile ici, la lame demi-onde suffit à tourner la polarisation rectiligne du laser de pompe entre deux polarisations orthogonales. Notons qu'il est important que la roue de densité variable soit placée orthogonalement au faisceau laser sinon elle peut induire une variation de la polarisation puisque les coefficients de réflexion de Fresnel dépendent de la polarisation de l'onde incidente. Nous effectuons une dégradation pour une énergie de pompe  $E_{pompe} = 3.6 \mu\text{J}$ , soit trois fois l'énergie seuil d'émission laser avec une polarisation du laser de pompe initiale rectiligne et verticale. Lorsque l'intensité du laser a diminué de moitié, nous changeons rapidement la polarisation du laser de pompe en une polarisation rectiligne, mais horizontale à l'aide d'une lame demi-onde. Ensuite, une fois que cette nouvelle intensité a diminué de moitié, nous rechangeons la polarisation du laser de pompe en une polarisation rectiligne verticale. La courbe de dégradation est présentée en Fig.4.29.

Nous observons qu'un changement de la polarisation est suivie d'une augmentation de l'intensité laser : 4 % en plus pour le premier changement et 33 % pour le deuxième. Pour comparaisons, les fluctuations d'intensité  $\Delta B/B$  du signal laser pour une polarisation rectiligne sont de l'ordre de 10 %. L'augmentation est donc significative.

Une des conséquences de cette observation est que la dégradation devrait être plus lente avec une polarisation circulaire qu'avec une polarisation rectiligne, car la puissance est dans le premier cas également répartie sur toutes les molécules actives et pas seulement sur quelques unes. Malheureusement, cette expérience est délicate, car elle consiste à comparer deux photodégradations à des moments différents sur des points différents d'un échantillon et comme nous l'avons vu, il est difficile d'obtenir des résultats répétables sur ce genres d'expériences. Il faudrait une différence vraiment notable ou faire des statistiques sur de nombreux points. Une expérience utilisant le prototype VECSPRESSO est en cours de développement pour pouvoir automatiser les dégradations sur de nombreux points.

## 4.6. Conclusions

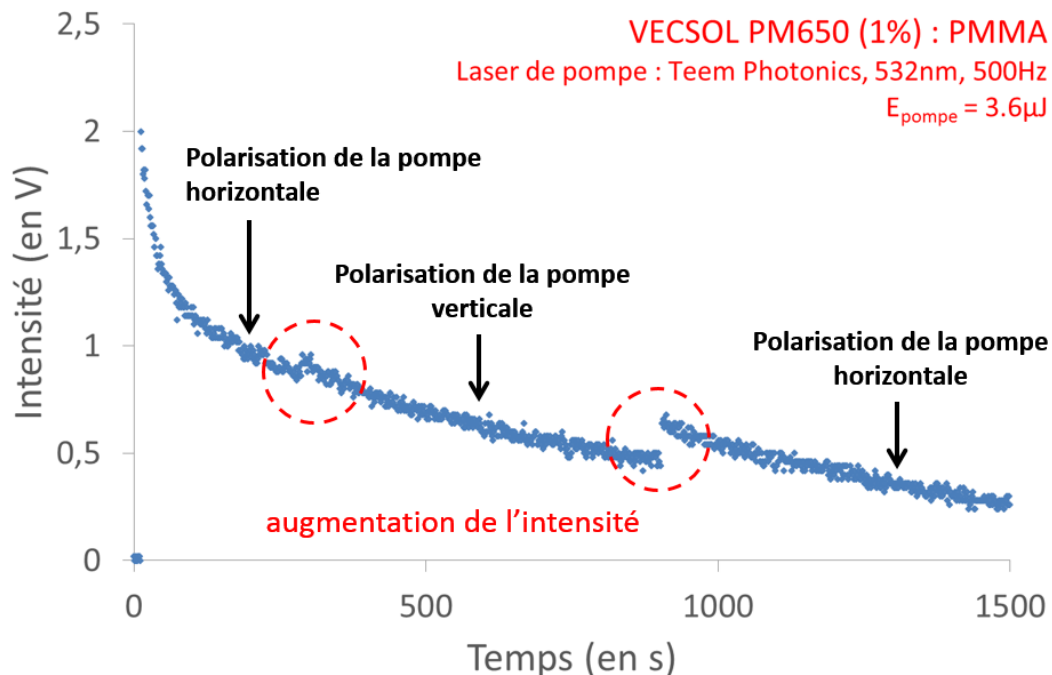


FIGURE 4.29 – Intensité du VEC SOL PM650 (1 %) : PMMA avec changements de la polarisation du laser de pompe Teem Photonics (532 nm) rectiligne à chaque fois que l'intensité de départ diminue de moitié. Polarisation du laser au départ : rectiligne verticale.

## 4.6 Conclusions

L'étude de la polarisation dans les lasers organiques solides a été encore très peu abordée jusqu'à maintenant. Il nous a paru intéressant d'approfondir cette notion. Sachant que l'émission stimulée démarre avec l'émission spontanée, nous avons d'abord étudié la polarisation de la fluorescence avant de mener notre étude de la polarisation en laser.

Nous avons réalisé les investigations en fluorescence avec trois molécules organiques que nous utilisons pour la fabrication de nos lasers organiques solides en film mince. La polarisation de la fluorescence est caractérisée par un paramètre  $P_{\text{fluor}}$ , appelé le taux de polarisation de la fluorescence (nous utiliserons aussi ce paramètre pour la polarisation du laser, il sera noté  $P_{\text{VECSOL}}$ ). Pour une excitation dans le  $S_1$ , une mesure de la polarisation de la fluorescence pour le DCM et le PM650 donne des taux de polarisation de fluorescence différents, mais ces valeurs ne sont pas intrinsèques au matériau, car nous avons pu constater qu'elles dépendaient énormément de la concentration à cause du phénomène

de transfert d'énergie résonnant non radiatif entre les molécules de même type (homo-FRET). En réalisant une étude du taux de polarisation de la fluorescence en fonction de la concentration toujours en excitant dans le  $S_1$ , nous pouvons accéder à la valeur limite de la polarisation à concentration nulle (la polarisation limite). Cette étude nous a permis de retrouver pour la Rh640 (utilisée comme molécule référence pour les expériences de polarisation de la fluorescence), la valeur de  $P_0 = 0.5$  à de faibles concentrations, en accord avec les résultats de la littérature. Pour le DCM, nous avons également  $P_0 = 0.5$ . En revanche pour le PM650, nous avons mesuré  $P_0 = 0.37$ . Une explication proposée consiste à évoquer les bandes électroniques mélangées : l'excitation du PM650 se fait à 532 nm dans la « partie bleue » du spectre d'absorption (sur le flanc du spectre d'absorption correspondant aux plus basses longueurs d'onde) rendant crédible le mélange avec une transition  $S_0 \rightarrow S_2$  qui elle a un moment de transition d'absorption formant un angle non nul avec le moment de transition d'émission  $S_1 \rightarrow S_0$ . Cet argument est cohérent avec la valeur  $P_0 = 0.5$  trouvée pour le DCM (excité dans l'aile rouge du spectre) et également la valeur de  $P_0 = 0.5$  trouvée pour la Rh640 (excitée dans la partie bleue mais pour lequel le spectre d'excitation de polarisation révèle un niveau  $S_2$  plus lointain). Pour toutes les molécules, la dépendance du taux de polarisation de la fluorescence est très importante avec la concentration.

En configuration laser, pour une polarisation rectiligne du laser de pompe et pour un pompage dans le  $S_1$ , le laser est complètement polarisé comme le laser de pompe ( $P_{VECSOL} = 1$ ). De plus, le taux de polarisation du laser ne dépend pas de la concentration en colorant. Nous avons ensuite montré que nous pouvons contrôler le degré de polarisation du laser en variant simplement l'ellipticité de la polarisation du laser de pompe (en tournant une lame quart d'onde). Nous pouvons ainsi obtenir un faisceau presque entièrement dépolarisé ( $P_{VECSOL} \approx 0.2$ ) en pompant avec un faisceau de pompe polarisé circulairement. L'étude de la polarisation du laser pour une excitation dans un état  $S_n$  ( $n > 1$ ) a montré que le laser était partiellement polarisé avec des valeurs du taux de polarisation en laser qui varient avec la puissance de pompe et qui sont difficilement exploitables en raison de la photodégradation très rapide.

# Conclusion générale et perspectives

## Conclusions sur la thèse

Au commencement de cette thèse, nous disposions d'une structure de laser organique, le VEC SOL, développée au sein de l'équipe au cours de la précédente thèse. Des caractérisations avaient été faites pour trouver les paramètres qui rendraient son fonctionnement optimal, mais celles-ci n'étaient pas achevées. L'objectif premier a donc été de poursuivre ce travail d'optimisation pour aboutir à un dispositif commercialisable. En particulier, nous avons étudié l'influence de la longueur de la cavité, du coefficient de transmission du coupleur de sortie et de la durée des impulsions du laser de pompe sur l'efficacité du VEC SOL. Nous avons également comparé différents colorants laser comme milieux à gain. Nous avons ainsi pu définir les paramètres optimaux pour combiner une cavité suffisamment longue (quelques centimètres, afin de pouvoir y insérer des éléments externes tels qu'un filtre ou un cristal non linéaire) avec une efficacité acceptable. Il faut pour cela des impulsions de pompe assez longues (25 ns) et un coupleur de sortie de transmission égale à 5 %. La conclusion de ce travail d'optimisation a été la mise au point d'un concept « VECSPRESSO », permettant de proposer un laser accordable dans le visible (sur 250 nm environ) et à bas coût grâce à un système de capsules interchangeable. Ces capsules ont pour objectif de changer la longueur d'onde, mais également prolonger la durée de vie du laser en excitant successivement différents points du matériau actif. En effet, la photodégradation du milieu organique sous forme solide reste une problématique limitante pour tous les systèmes visant des applications industrielles.

Nous nous sommes donc naturellement dirigé vers une étude de la photodégradation en utilisant le VEC SOL comme support de travail. L'objectif a été d'essayer d'isoler les paramètres qui influencent la durée de dégradation. Pour cela, nous nous sommes intéressés à l'observation de la surface de l'échantillon lors d'une dégradation, mais également à



la forme du faisceau laser et à la transmission du laser de pompe à travers l'échantillon. Ces travaux nous ont permis de conclure que la dégradation s'accompagnait d'un photoblanchiment qui a pour conséquence le changement de la forme du faisceau laser : le faisceau laser gaussien au départ devient petit à petit annulaire, puis s'éteint finalement. Une étude thermique a montré que les effets thermiques étaient négligeables dans les VEC SOLs. L'augmentation de la température, étant d'environ 1 K, est sans conséquence puisque la température de transition vitreuse du PMMA est de l'ordre de 100 °C. Notre étude sur les paramètres ayant une influence sur la durée de dégradation a montré que l'énergie intracavité était un paramètre important et que la durée de vie du laser était d'autant plus grande que sa puissance intracavité était élevée : l'émission stimulée agit comme un « siphon » permettant aux états excités  $S_1$  de se désexciter de façon radiative vers le niveau fondamental plutôt que de subir une transition vers un état triplet (via croisement intersystème) ou vers un autre état à partir duquel la molécule subira une dégradation irréversible (état singulet de haute énergie par exemple). L'origine physique des phénomènes de photodégradation reste largement sujette à débat : nos expériences suggèrent que les triplets, comme il est généralement admis, jouent un rôle prépondérant. Il n'est cependant pas à exclure que d'autres états d'excitation élevés soient également à prendre en compte.

La dernière partie de cette thèse porte sur la polarisation des lasers organiques solides. Contrairement aux études sur la puissance, la dégradation ou encore l'accordabilité en longueur d'onde, la polarisation de ces lasers est un paramètre rarement étudié et très peu d'expériences sont rapportées dans la littérature, bien que la polarisation de la fluorescence des matériaux organiques a donné lieu à de nombreuses recherches, en particulier en raison de son intérêt dans le domaine de la biologie. De fait, nous avons choisi de commencer par étudier la fluorescence des molécules organiques utilisées pour fabriquer les VEC SOLs avant de nous intéresser à la polarisation des lasers. L'étude en fluorescence dans les films minces de molécules organiques incorporées dans le PMMA a mis en évidence plusieurs points. Généralement, le degré de polarisation de la fluorescence est principalement influencé par la diffusion rotationnelle, car les échantillons sont sous forme liquide. Dans les lasers organiques solides, nous avons supposé que nous pouvons négliger cette rotation. Dans les lasers organiques solides « traditionnels » à base de polymères massifs dopés en colorant, la concentration est très faible et la polarisation est *a priori* égale à la polarisation limite, propriété intrinsèque de la molécule. Dans les lasers

## 4.6. Conclusions

à film mince (colorants ou polymères conjugués), la concentration est quelques ordres de grandeur supérieure. Dans ce cas, les transferts d'énergie non radiatifs entre molécules de même type (homo-FRET) deviennent importants et expliquent en majeure partie la dé-polarisation de la fluorescence aux concentrations habituellement utilisées (de l'ordre du pourcent en masse dans le polymère). En configuration laser, le laser est polarisé comme le laser de pompe pour une absorption dans le  $S_1$  : si le laser de pompe est polarisé rectilignement, alors le laser le sera également et dans la même direction. Il n'y a pas de dépendance de la polarisation du laser avec la concentration comme c'est le cas en fluorescence, car l'émission stimulée s'installe avant que les molécules n'aient le temps d'échanger leur énergie entre elles.

## Perspectives

Les résultats accumulés pendant cette thèse permettent de lancer la réflexion sur quelques sujets relativement peu abordés en physique des lasers organiques : le problème de la photodégradation que nous avons essayé d'étudier avec l'angle du « lasériste », et celui de la polarisation des laser organiques solides.

Les perspectives pour l'étude de la dégradation sont :

- les états triplets sont généralement considérés comme étant à la base des principaux mécanismes de photodégradation. Certains résultats présentés ici (la dépendance de la dégradation avec l'intensité laser intracavité pour un laser de pompe de faible durée d'impulsion par exemple) suggèrent que d'autres états pourraient également participer. Il sera intéressant de mettre en place d'autres expériences avec des diodes laser permettant grâce à des impulsions de pompe de durée variable de contrôler la population de triplets. L'utilisation de « quenchers de triplet » offre une piste supplémentaire pour diminuer la population de l'état triplet et améliorer à terme, la durée de vie des lasers.
- des études comparatives de dégradation en atmosphère inerte (boîte à gants) et en atmosphère ambiante sont indispensables, notamment pour évaluer l'importance de l'eau et de l'oxygène dissous dans le PMMA sur la dégradation.

Pour ce qui concerne la polarisation, voici quelques perspectives :

- la méthodologie développée pour mesurer le degré de polarisation semble assez robuste pour déduire précisément des valeurs de degrés de polarisation limite. Cependant, une étude plus approfondie des incertitudes expérimentales et de la répétabilité des expériences est nécessaire, par exemple pour confirmer ou infirmer certaines tendances subtiles observées.
- les valeurs de polarisations limites obtenues sont à recouper avec des spectres d'excitation de polarisation, en particulier pour le cas du PM650 dans lequel une valeur de polarisation limite différente de 0.5 a été obtenue et interprétée par des bandes d'absorption singulet mélangées.
- les quelques articles traitant de la polarisation des lasers organiques, le plus souvent dans des lasers à colorant liquide, sont principalement des études théoriques. Il conviendra de confronter les résultats expérimentaux de cette thèse avec ces modèles. Notamment, la dépendance de la polarisation avec la durée d'impulsion est une étude particulièrement intéressante qu'il est possible de réaliser avec des diodes lasers.
- nous avons vu qu'il était possible de contrôler le degré de polarisation du laser en jouant sur celle de la pompe. Ceci constitue un point intéressant qu'il faudra d'abord étudier de manière plus quantitative avec de prospecter d'éventuelles applications.
- enfin, la polarisation est très différente en fluorescence et en laser. De plus, nous avons vu qu'elle dépendait fortement de l'environnement (de la concentration) en fluorescence mais pas en laser : la question de la transition entre les deux états (autour du seuil laser) mérite d'être étudiée en détail.

# Annexe A

## Fabrication des échantillons

### A.1 Etapes de fabrication

Un échantillon est un film de PMMA dopé en colorant déposé par spin-coating sur un support (miroir ou lame de microscope suivant la nature de l'étude). Le colorant utilisé est sous forme de poudre et le PMMA sous forme de liquide visqueux (chaîne de polymère dissous dans un solvant - dans notre cas à 5 % en masse dans l'anisole). La première étape consiste donc à dissoudre le colorant dans le PMMA visqueux. Pour la plupart du temps, nous prenons 1 g de {PMMA + anisole} pour 1.5 mg de colorant, cela nous permet de fabriquer en moyenne deux échantillons dont la concentration en masse en colorant dans le PMMA est de 1 %. 1 % en masse de colorant dans le PMMA donne généralement entre 60 % et 90 % d'absorption à 532 nm (longueur d'onde de pompe à laquelle nous travaillons) suivant le colorant utilisé, c'est une valeur raisonnable pour avoir de bonnes efficacités laser. Suivant le colorant, la dissolution n'est pas toujours simple à réaliser. Nous rajoutons alors quelques gouttes d'éthanol ou de chloroforme dans le mélange : c'est une technique qui a été utilisée pour mieux dissoudre la rhodamine dans le MMA [Amhad et al., 2002]. L'étape suivante consiste à homogénéiser le mélange à l'aide d'un agitateur magnétique. Une fois que le mélange est homogène, nous laissons la solution « débuller » pendant une dizaine de minute afin d'éviter qu'il y ait des bulles d'air dans le film de colorant final. Puis, la solution liquide très visqueuse est déposée par spin-coating sur le support. La dernière étape est l'évaporation du solvant dans une étuve à 50 °C pendant 40 min pour obtenir à la sortie, l'échantillon solide (voir Fig.A.1). Les conditions

de rotation du spin-coater pour obtenir cette épaisseur de film sont expliquées dans le paragraphe ci-dessous.

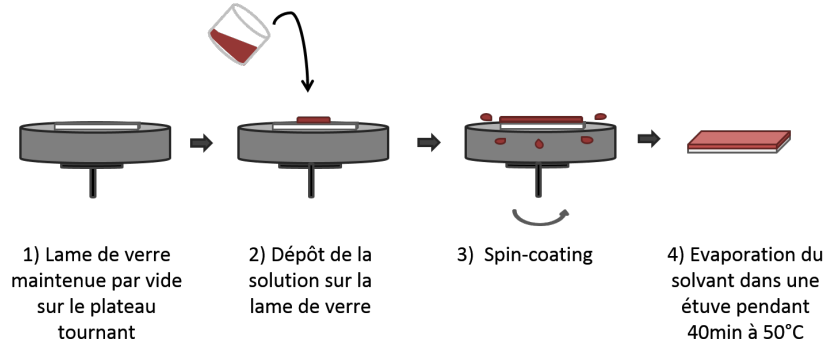


FIGURE A.1 – Illustration du spin-coating : 1) le support (lame de microscope) est maintenu par vide sur le plateau tournant, puis 2) on verse la solution sur le support et 3) le dépôt uniforme de la solution sur le support se fait par force centrifuge. Enfin 4) pour obtenir le film de colorant solide, l'échantillon est placé dans une étuve pour sécher le solvant.

## A.2 Conditions de fonctionnement du spin-coater

Le spin-coating est une méthode qui permet de déposer une quantité de solution sur un substrat. Ce dernier est placé sur un plateau en rotation avec une vitesse contrôlée. La solution subit alors une force centrifuge qui l'étalera progressivement sur le substrat. L'épaisseur du film est contrôlée par les différentes vitesses de rotation du plateau.

Pour nos échantillons, l'épaisseur est d'environ  $17\ \mu\text{m}$ . Les différentes phases de rotation du plateau sont résumées dans le tableau ci-dessous.

RPM 1 = 650	Rampe 1 = 1 s	Durée 1 = 30 s
RPM 2 = 750	Rampe 2 = 3 s	Durée 2 = 15 s
RPM 3 = 800	Rampe 3 = 3 s	Durée 3 = 15 s
Rampe 4 = 30s		

TABLE A.1 – Phases de rotation du plateau pour obtenir une épaisseur de film d'environ  $17\ \mu\text{m}$ . RPM (round per minute) désigne le nombre de tours par minute et Rampe la durée qu'il faut au plateau pour atteindre cette vitesse.

# Annexe B

## Propriétés spectrales des matériaux

Il existe environ 500 composés organiques utilisables pour l'émission laser. Les coumarines et les xanthènes (les rhodamines par exemple) sont les deux familles de colorant les plus utilisées. Les coumarines couvrent une région spectrale allant du violet au vert et ne sont pas très stables du point de vue photochimique, tandis que les xanthènes, eux, ont une bonne photostabilité mais émettent plutôt dans une région spectrale partant du vert au rouge. Dans cette annexe, nous présentons quelques propriétés spectroscopiques des matériaux que nous utilisons dans cette thèse, à savoir la Rh640, le PM597, le PM650 et le DCM pour les colorants et le PMMA pour la matrice hôte.

### B.1 Les colorants

Les colorants pour la fabrication des échantillons proviennent tous du fournisseur Exciton.

Les sections efficaces d'absorption  $\sigma_{abs}$  sont calculées à partir de la formule :

$$\sigma_{abs} = \frac{M_{colorant} A_{colorant}(\lambda) \ln(10)}{x N_A \rho_{milieu} L} \quad (B.1)$$

avec  $M_{colorant}$  la masse molaire du colorant (en  $g.mol^{-1}$ ),  $A_{colorant}(\lambda)$  l'absorbance à la longueur d'onde  $\lambda$ ,  $x$  le pourcentage en masse de colorant dans le milieu hôte en polymère,  $N_A$  le nombre d'Avogadro (en  $mol^{-1}$ ),  $\rho_{milieu}$  la masse volumique du milieu hôte (en  $g.mol^{-1}$ ) et  $L$  l'épaisseur du milieu (en cm), dans notre cas, c'est le film de colorant qui

fait 17  $\mu\text{m}$  d'épaisseur en moyenne. Les sections efficaces d'absorption sont exprimées en  $\text{cm}^2$ .

Les sections efficaces d'émission  $\sigma_{em}$  sont quand à elles calculées à partir de la formule de Strickler-Berg que nous pouvons retrouver dans [Forget and Chénais, 2013] :

$$\sigma_{em} = \frac{\lambda^4 \Phi_f f(\lambda)}{8 \pi n^2 c \tau_f \int \frac{f(\lambda)}{\lambda^4} d\lambda} \quad (\text{B.2})$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde de travail (convertie en m),  $\phi_f$  est le rendement quantique de fluorescence du colorant,  $f(\lambda)$  est la valeur du spectre de fluorescence à la longueur d'onde  $\lambda$ ,  $n$  est l'indice de réfraction du milieu hôte,  $c$  la célérité de la lumière et  $\tau$  la durée de vie de la fluorescence (en s). L'unité de la section efficace d'émission est en  $\text{cm}^2$ .

Le temps de vie de la fluorescence de ces colorants est une donnée qui varie beaucoup dans la littérature. Nous l'avons donc mesuré nous même à partir du signal de fluorescence d'un film de colorant déposé sur une lame de verre à l'aide d'une photodiode rapide et d'un oscilloscope à haute résolution Tektronix. Un post traitement des données utilisant un ajustement des données par une exponentielle décroissante permet de déterminer la durée de vie de la fluorescence, définie comme étant le temps pour lequel l'amplitude du signal a diminué d'une quantité égale à  $e$ .

### B.1.1 Rhodamine 640

La rhodamine 640, notée Rh640 dans le manuscrit, est aussi connue sous le nom de rhodamine 101. Sa formule développée est donnée en Fig.B.1. Cette molécule a été synthétisée en 1976 [Drexhage, 1976] dans l'espoir d'obtenir un rendement de fluorescence égal à 1 en rendant la rotation des groupements amine impossible, mais ce but n'a pas été atteint, car les rendements de fluorescence ont été du même ordre de grandeur qu'avec la rhodamine 6G (0.9 dans l'éthanol acidifié, où seule la forme cationique existe [Nunes Pereira et al., 1999]). Les sections efficaces d'absorption et d'émission calculées à partir des formules présentées ci-dessus (avec comme temps de vie de la fluorescence 2.23 ns et rendement quantique de fluorescence 0.96 [Kubin and Fletcher, 1983]) sont données par la Fig.B.2.

Certaines de ses caractéristiques comme la masse molaire ou le temps de vie de la fluorescence sont consignées dans les Tableaux B.1 et B.2.

### B.1. Les colorants

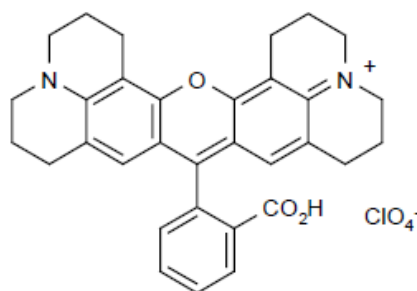


FIGURE B.1 – Formule développée de la rhodamine 640 (Rh640).

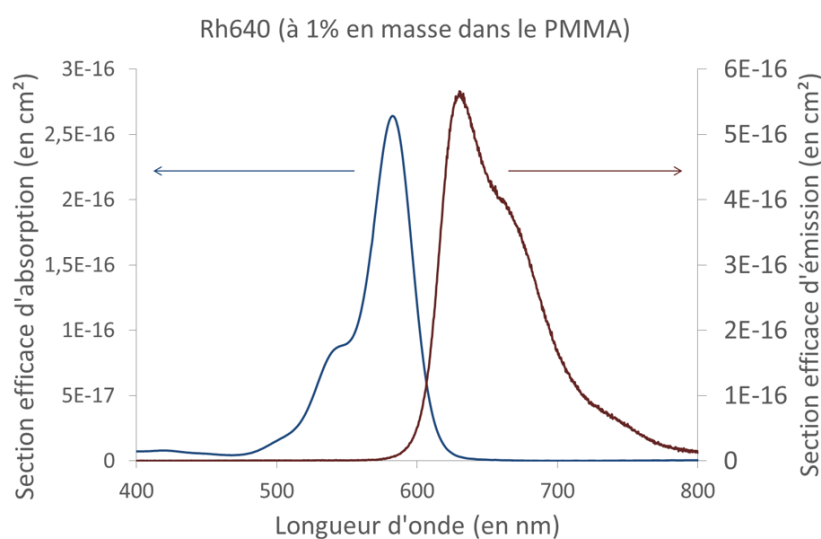


FIGURE B.2 – Sections efficaces d’absorption et d’émission de la Rh640 (utilisant le spectre d’absorption de la Rh640 à 1 % en masse dans le PMMA).

Une particularité de la rhodamine 640 que nous pouvons mentionner est son utilisation en tant que standard pour les mesures de polarisation de la fluorescence, car elle donne exactement un taux de polarisation de fluorescence de 0.5 que ce soit en milieu liquide ou solide pour une transition de  $S_1 \rightarrow S_0$  [Prazeres et al., 2008].

### B.1.2 Pyrrométhène 597 et 650

La famille des pyrométhènes (PM) est une classe importante de colorants laser qui émettent entre 550 nm et 700 nm. Ce sont des molécules qui ont été développées à la



fin des années 1980 et qui sont connues pour être assez stables. Quelques molécules sont présentées en Fig.B.3. Ils sont également de bons candidats pour la fabrication de lasers

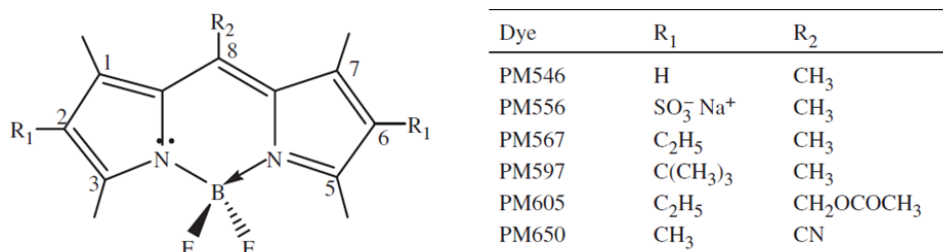


FIGURE B.3 – Quelques molécules de pyrrométhènes, figure issue de [López Arbeloa et al., 2005].

à colorant solide. Cependant, comme tous les colorants organiques, ils se dégradent et les mécanismes de dégradation ne sont pas toujours simples à déterminer. Jones II et al. ont cherché à comprendre la dégradation du PM567 et ils sont arrivés à la conclusion que ce sont les molécules d'oxygène qui jouent un rôle critique dans leur destruction : la présence d'oxygène génère des croisements intersystème qui sont à l'origine du piégeage des molécules dans des états triplets et donc de la naissance de nouveaux produits non émetteurs [Jones et al., 2003] [Mackey and Sisk, 2001]. Le PM650 est celui qui s'oxyde le moins parmi tous les pyrrométhènes certainement à cause de la présence du groupement nitrile.

### Pyrrométhène 597 (PM597)

Les sections efficaces d'absorption et d'émission sont données en Fig.B.4. Les sections efficaces d'émission sont obtenues avec une temps de vie de la fluorescence égal à 3.23 ns (mesurée sur nos échantillons) et un rendement quantique de fluorescence de 0.70 [Susdorf et al., 2007].

### Pyrrométhène 650 (PM650)

Les sections efficaces d'absorption et d'émission sont résumées en Fig.B.5. Les sections efficaces d'émission sont calculées avec un temps de vie de la fluorescence de 1.22 ns et un rendement quantique de fluorescence de 0.09 [López Arbeloa et al., 2004].

### B.1. Les colorants

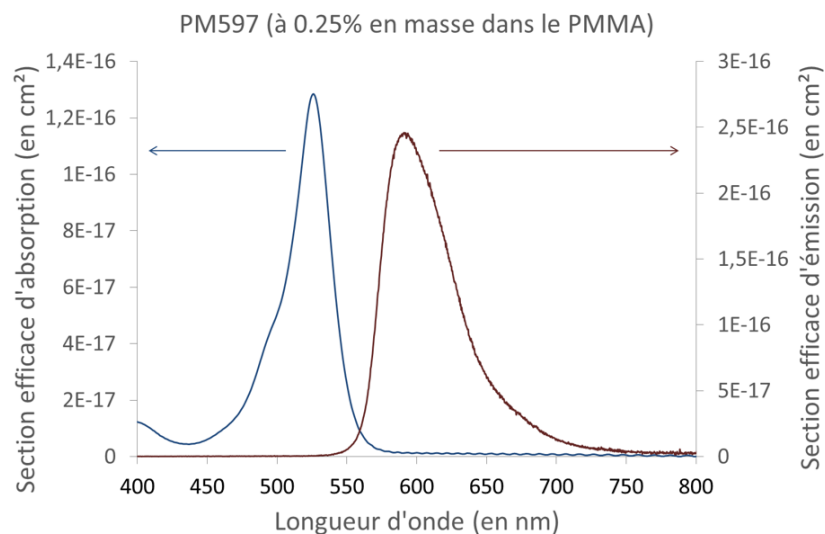


FIGURE B.4 – Sections efficaces d'absorption et d'émission de la PM597 (utilisant le spectre d'absorption du PM597 à 0.25 % en masse dans le PMMA).

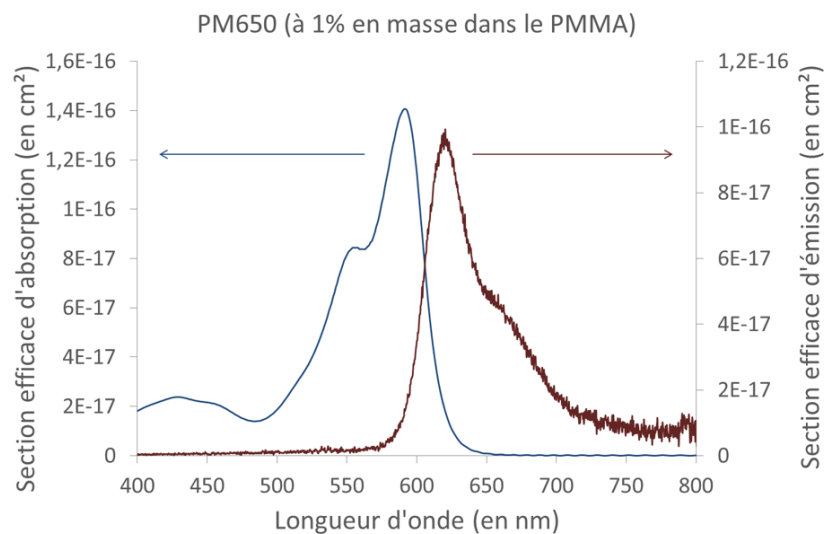


FIGURE B.5 – Sections efficaces d'absorption et d'émission du PM650 (utilisant le spectre d'absorption du PM650 à 1 % en masse dans le PMMA).

D'autres données pour ces deux colorants sont résumées dans les Tableaux [B.1](#) et [B.2](#).

### B.1.3 DCM

Le nom officiel du DCM est le 4-dicyanomethylene-2-methyl-6-p-dimethyl-amino-styryl-4H-pyran. Ce colorant est largement utilisé dans de nombreux dispositifs photoniques et optoélectroniques organiques (il est souvent associé au Tris(8-hydroxyquinoléine)aluminium(III), noté  $Alq_3$ , dans un couple donneur/accepteur d'énergie). L'émission est accordable sur une large plage en longueur d'onde et est efficace sous pompage avec une lampe flash, un laser XeCl, argon, Nd :YAG doublé ou à vapeur de cuivre [Meyer and Mialocq, 1987]. Les propriétés fluorescentes et électriques de cette molécule proviennent des transferts de charges entre le groupement terminal donneur d'électrons (groupement diméthylamine) et le groupement accepteur d'électrons (le noyau pyrane avec les groupements nitriles), voir la Fig.B.6.

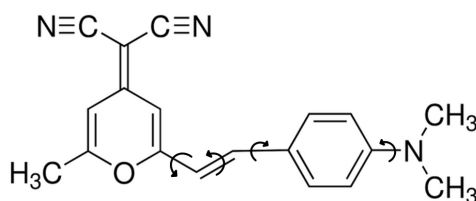


FIGURE B.6 – Formule chimique du DCM.

Les sections efficaces d'absorption et d'émission sont données en Fig.B.7. Elles ont été obtenues à partir du spectre d'absorption et de fluorescence du colorant à 1 % en masse dans le PMMA. Le temps de fluorescence est celui que nous avons mesuré expérimentalement (1.21 ns), et nous avons pris un rendement quantique de fluorescence de 0.6 [Tagaya et al., 1997].

Une particularité de ce colorant est que le recouvrement entre le spectre d'absorption et d'émission est faible. Le Stokes-shift de ce colorant est grand, les pertes par réabsorption sont donc limitées et c'est pour cette raison qu'il est très utilisé [Dumarcher et al., 2000] [Yokoyama et al., 2002] [Goudket, 2004]. Plus de données sont résumées dans les Tableaux B.1 et B.2.

### B.1. Les colorants

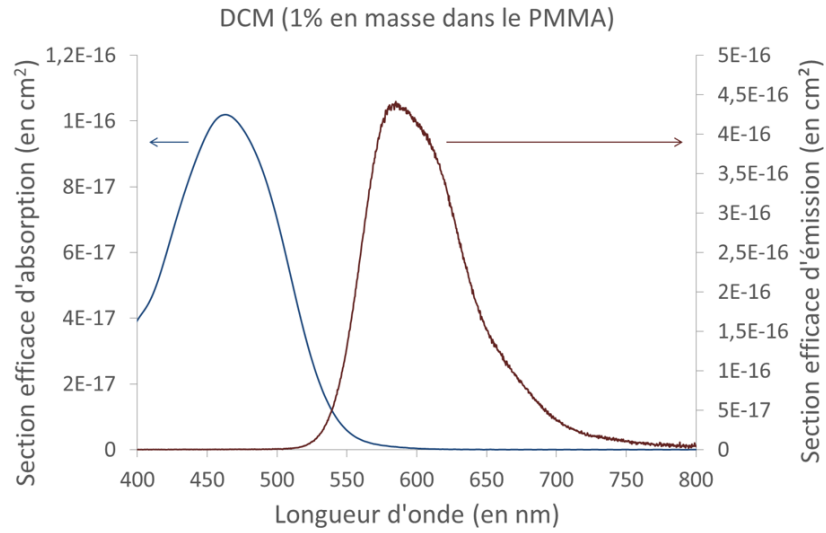


FIGURE B.7 – Sections efficaces d’absorption et d’émission du DCM (utilisant le spectre d’absorption du DCM à 1 % en masse dans le PMMA).

Colorant	$M_{colorant}$ (en $g.mol^{-1}$ )
Rh640	591.05
PM597	374.32
PM650	301.13
DCM	303.37

TABLE B.1 – Masse molaire des colorants utilisés. Données provenant du fabricant Exciton.

Colorant	$\lambda_{abs}^{max}$ (en nm)	$\lambda_{em}^{max}$ (en nm)	$\sigma_{abs}^{532nm}$ (en $cm^2$ )	$\sigma_{em}^{max}$ (en $cm^2$ )	$\tau_{fluo}$ (en ns)	$\tau_{triplet}$ (en $\mu s$ )	$\tau_{OR}$ (en ns)	$\phi_{fluo}$	Référence
Rh640 1 % dans PMMA	583	630	$6.76.10^{-17}$	$5.66.10^{-16}$	2.23	-	-	0.96	« nous »
Rh640 dans l'éthanol	265-563	588	-	-	-	-	-	0.96	[Kubin and Fletcher, 1983]
PM597 0.25 % dans PMMA	526	591	$1.12.10^{-16}$	$2.46.10^{-16}$	3.23	-	-	0.70	« nous »
PM597 (5 :5) (MMA :TMSPMA)	525	569	$1.82.10^{-16}$	-	6.08	-	7.0	0.70	[Susdorf et al., 2007]
PM597 (5 :5) (TMSPMA :EGDMA)	525	559	$2.9.10^{-16}$	-	6.2	-	10.9	0.72	[Tyagi et al., 2007]
PM597 dans l'éthanol	525	557	-	-	4.2	-	-	0.77	[Jones et al., 2003]
PM650 1 % dans PMMA	592	620	$4.96.10^{-16}$	$0.99.10^{-16}$	1.22	-	-	0.099	« nous »
PM650 dans l'éthanol	588	608	-	-	1.64	-	-	0.099	[López Arbeloa et al., 2004]
PM650 dans l'éthanol	588	606	-	-	1.81	-	-	0.11	[Nuelos Prieto et al., 2006]
DCM 1 % dans PMMA	463	585	$1.85.10^{-17}$	$4.41.10^{-16}$	1.21	-	-	0.66	« nous »
DCM dans PMMA massif	470	570	$5.10^{-16}$	$3.6.10^{-16}$	1.31	-	-	0.66	[Tagaya et al., 1997]
DCM dans PMMA	453	550	-	-	2	-	-	0.76	[Bondarev et al., 2004]
DCM dans les cristaux	-	-	-	-	-	20	-	-	[Barbon et al., 2009]

TABLE B.2 – Quelques valeurs spectroscopiques des matériaux. Pour les copolymères, la proportion de monomère MMA :TMSPMA et TMSPMA :EGDMA est donnée en rapport de volume. Le MMA est le méthacrylate de méthyle, sa formule chimique est donnée en Fig.B.9. Le TMSPMA pour « 3-(triméthoxysilyl)propyl méthacrylate » et le EGDMA pour « ethylene glycol diméthacrylate » sont deux autres polymères dont la formule chimique est donnée en Fig.B.8.

## B.2. La matrice hôte en PMMA

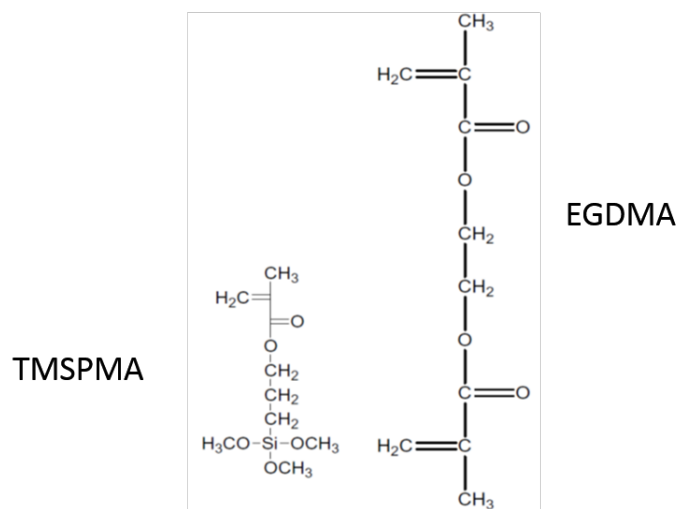


FIGURE B.8 – Formule chimique des polymères TMSPMA et EGDMA, figure issue de [Tyagi et al., 2007].

## B.2 La matrice hôte en PMMA

Un grand nombre de matériaux peuvent être utilisés en tant que matrice solide pour les lasers organiques (polymères, verres poreux, organominéraux...). Pour que ce soient de bons hôtes, ces matériaux doivent satisfaire quelques conditions (la première étant celle qui nous importe le plus) [Singh et al., 2003] :

- être transparents à la longueur d’onde de pompe mais aussi à la longueur d’onde du laser.
- être assez solides pour faire face aux traitements mécaniques, tels que la découpe par diamant.
- être stables thermiquement.

Par rapport aux autres milieux hôtes, les polymères tels que les polyacryliques ou les polyméthylméthacrylates (voir Fig.B.9.a), sont les mieux placés parce qu’ils sont faciles à fabriquer et peu coûteux. Leur composition chimique peut être également contrôlée au moment de la fabrication et des processus mécaniques peuvent leur être appliqués pour les rendre opérationnels. Cependant, ce ne sont pas de bons conducteurs thermiques.

Par exemple, la conductivité thermique du PMMA n'est que de  $0.17\text{-}0.19\text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ <sup>1</sup> à  $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ , alors que pour de bons conducteurs thermiques, elle est de l'ordre de quelques centaines de  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  comme c'est le cas du cuivre qui entre  $0$  et  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  est de  $401\text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ <sup>2</sup>.

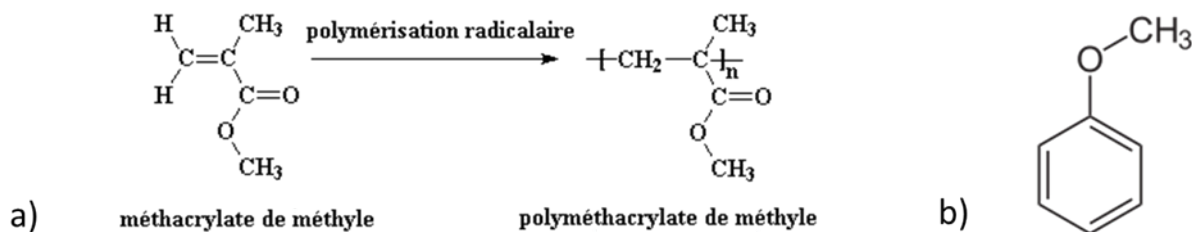


FIGURE B.9 – Formule chimique : a) du polyméthacrylate de méthyle (PMMA), issu d'une polymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle et b) de l'anisole appelé aussi méthoxybenzène utilisé comme solvant dans le « PMMA A15 » que nous utilisons pour la fabrication de nos échantillons.

Nos échantillons sont fabriqués à base de colorant dissous dans du PMMA. La dégradation est un phénomène qui dépend fortement du colorant choisi, mais également du milieu hôte comme il a été montré par Costela et al. : la durée de vie de la Rh6G mesurée à 90 % de l'intensité laser initiale restante varie de deux ordres de grandeurs suivant la matrice hôte [Costela et al., 1995]. Par conséquent, le PMMA que nous utilisons est toujours le même, c'est du PMMA dissous à 15 % en masse dans de l'anisole (voir la Fig.B.9.b) que nous achetons chez MicroChem. La température de transition vitreuse du PMMA est comprise entre  $95\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $106\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>3</sup>, c'est la température pour laquelle les chaînes de polymères deviennent mobiles. Cette information est importante pour une étude de l'effet thermique sur la dégradation : si l'augmentation de la température dans le PMMA au cours de la dégradation atteignait cette valeur ou devenait supérieure alors le PMMA deviendrait caoutchouteux et la diffusion des molécules de colorant dans le PMMA pourrait être modifiée. La masse molaire du PMMA est de  $1.18\text{ g.cm}^{-3}$ . L'indice de réfraction du PMMA est de 1.49, valeur issue de <http://www.goodfellow.com/F/Polymethacrylate-de-methyle.html>.

1. D'après <http://www.goodfellow.com/F/Polymethacrylate-de-methyle.html>

2. D'après <http://www.goodfellow.com/F/Cuivre.html>

3. D'après [http://www.microchem.com/pmma\\_faq.htm](http://www.microchem.com/pmma_faq.htm)

## Annexe C

# Programme d'acquisition des données

Pour nos expériences, il est important de pouvoir enregistrer les signaux laser en fonction du temps et de les traiter par la suite. Nous utilisons une photodiode pour mesurer le signal laser, par conséquent la grandeur qui nous intéresse, pour la plupart du temps, est la valeur maximale de la réponse de la photodiode au signal laser.

Au début de ma thèse, nous nous sommes servis d'un programme LabVIEW existant (écrit par Hadi Rabbani-Haghighi) qui nécessitait que le signal laser acquis par la photodiode passait d'abord dans un bloqueur détecteur de crête. Ce dernier détectait la valeur maximale du signal, puis la bloquait pendant une certaine durée permettant ainsi à LabVIEW d'enregistrer cette valeur.

Cependant, nous nous sommes rendus compte que ce dispositif d'acquisition n'était pas tout à fait optimal : des bruits électroniques s'ajoutaient au signal recherché et rendait les données fluctuant. Nous nous sommes alors tournés vers une autre solution consistant à récupérer directement la valeur maximale du signal laser perçue par la photodiode à l'aide d'un oscilloscope. Ainsi, nous n'avons plus besoin du bloqueur détecteur de crête. Un nouveau programme LabVIEW a donc été réalisé. Celui-ci dispose de plusieurs fonctions : il contrôle la cadence du laser de pompe, laisse à l'utilisateur le choix de la fréquence d'échantillonnage sachant que la valeur maximale d'échantillons qu'il est possible d'acquérir est de 27 points par seconde (valeur limitée par la fréquence de calcul de l'oscilloscope que nous utilisons) et enregistre la valeur maximale du signal donnée par l'oscilloscope à



partir de sa fonction « mesure » et de la réponse de la photodiode suite à l'impulsion laser. La saisie se fait via la face avant du programme, voir Fig.C.1. Les valeurs acquises peuvent être visualisées en temps réel sur les graphes. Il est également possible d'accéder à des grandeurs autres que la valeur maximale du signal laser, telles que l'écart-type de la valeur moyenne de plusieurs impulsions (donnée qui permet d'estimer les fluctuations du laser), du moment que celles-ci figurent dans le menu « Measure » de l'oscilloscope. Pour effectuer le changement, il suffit de se reporter dans le manuel de programmation de l'oscilloscope pour obtenir la commande donnant accès à la grandeur voulue et de changer cette commande dans le programme LabVIEW, voir Fig.C.2.

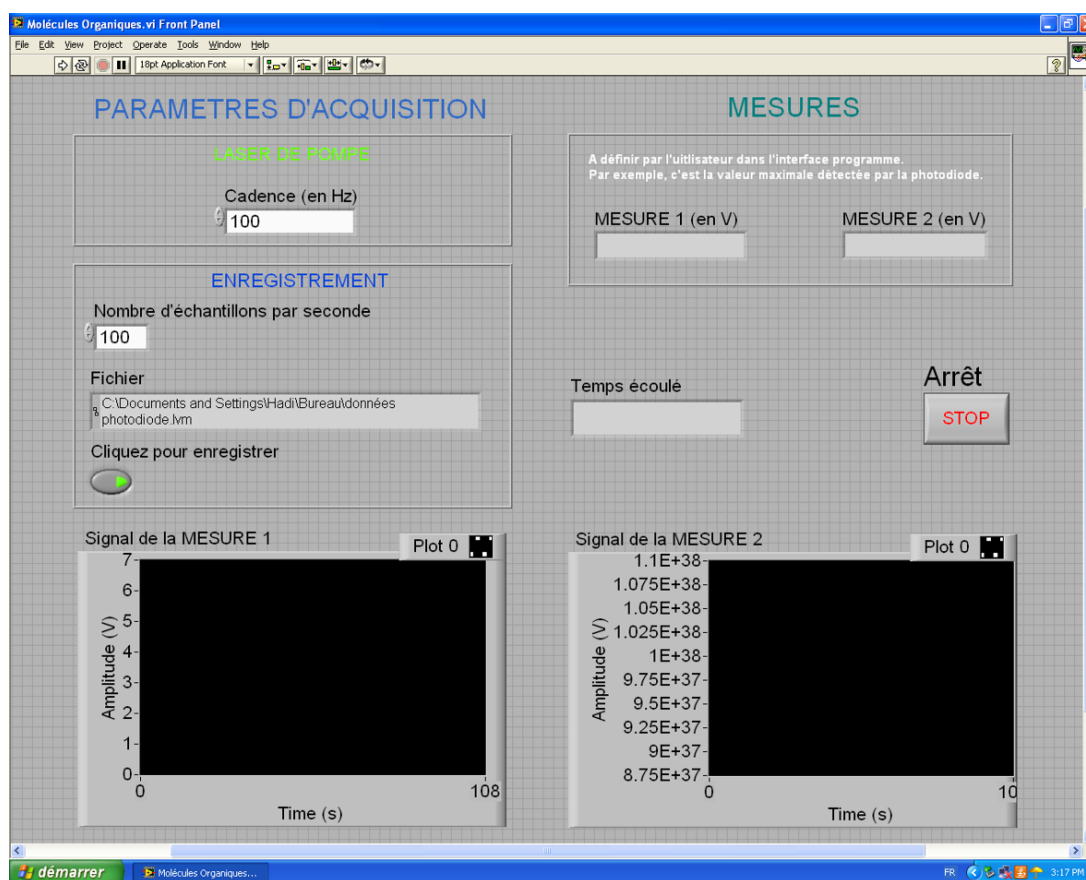


FIGURE C.1 – Face avant du programme LabVIEW nommé « molécules organiques ». Sur cette interface, l'utilisateur a la possibilité de choisir la cadence du laser de pompe, la fréquence d'échantillonnage, s'il souhaite ou non enregistrer les données. Il peut également visualiser les valeurs acquises en temps réel sur les graphes.

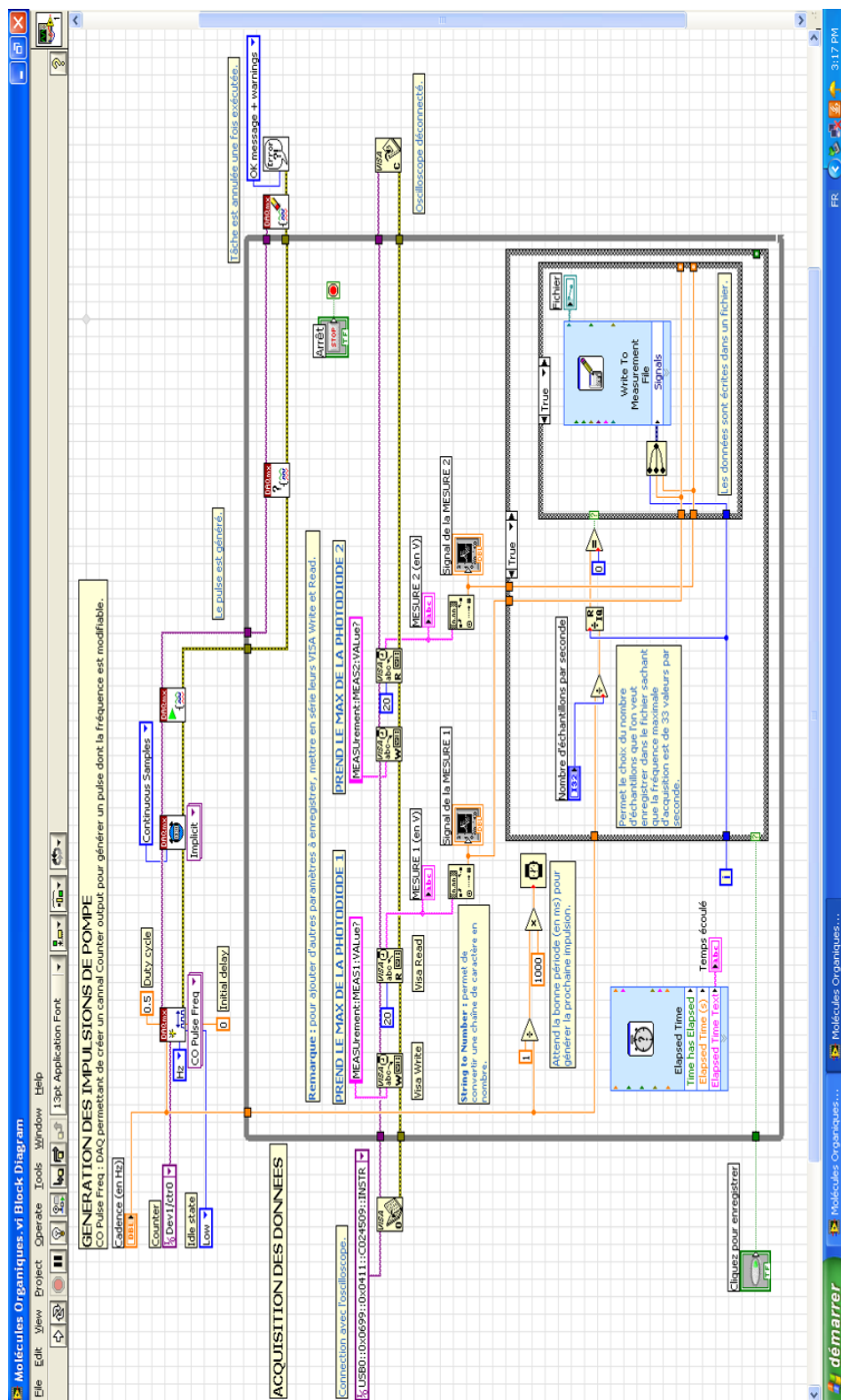


FIGURE C.2 – Face arrière du programme LabVIEW « molécules organiques ».



## Annexe D

# Stabilité temporelle du VEC SOL

Au cours des expériences de dégradation, nous avons constaté que le laser organique fluctuait beaucoup. Ces fluctuations pouvaient-elles en partie être expliquées par les variations du laser de pompe ? La façon la plus simple de le savoir a été de mesurer d'une part les fluctuations du laser de pompe et d'autre part, celles du VEC SOL.

Pour le laser de pompe, nous avons travaillé avec le Teem Photonics et le signal laser 532 nm a été enregistré sur une durée de 5 min environ, voir Fig.D.1. L'énergie à laquelle nous avons travaillé importe peu, car nous supposons que l'amplitude des variations par rapport au signal moyen est la même quel que soit l'énergie fournie par le Teem Photonics. Pour cette énergie qui donne une tension moyenne de 590 mV mesurée par la photodiode, nous avons un écart-type de cette valeur moyenne de 6.2 mV. Les fluctuations relatives  $f$  définies comme le rapport entre ces deux valeurs sont par conséquent de :

$$f = \frac{0.08}{5.1} \approx 0.01 \quad (\text{D.1})$$

soient 1 % de fluctuations en intensité environ.

Pour le VEC SOL, nous avons utilisé un laser PM650 (1 %) : PMMA. L'expérience que nous avons réalisée consiste à mesurer l'énergie du laser pour différentes énergies de pompe, multiples de l'énergie seuil d'émission laser. Le coupleur de sortie est un ménisque de coefficient de réflexion de 95 %, la cavité mesure 1 cm de long, l'échantillon est pompé par un faisceau de pompe de diamètre  $260 \mu\text{m} \times 215 \mu\text{m}$ , l'énergie de pompe est mesurée par un détecteur d'énergie (J-MT10) et l'énergie du laser par une photodiode lente (Thorlabs,

PDA 100A), voir la Fig.D.2. Dans ces conditions, l'énergie seuil d'émission laser est de  $1.3 \mu\text{J}$ .

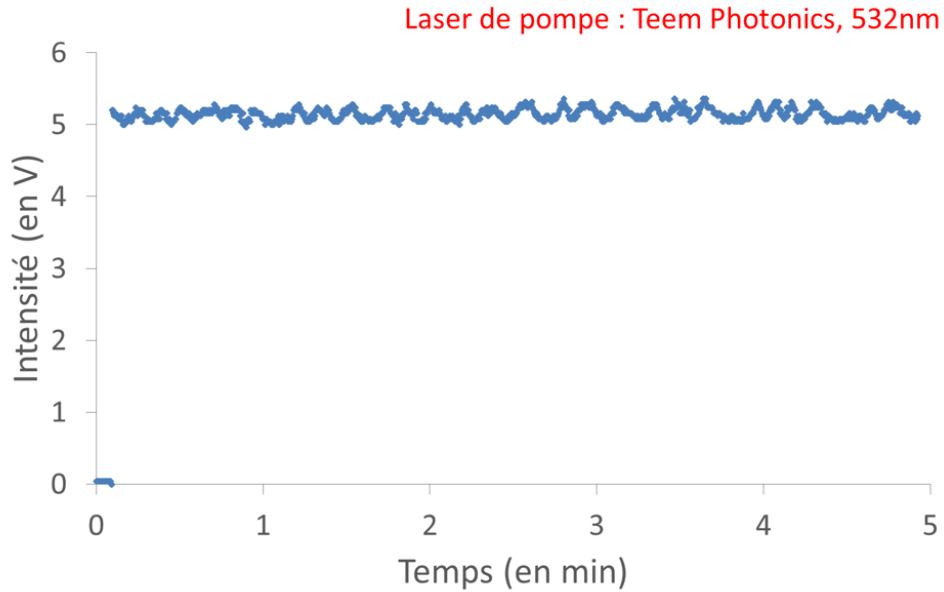


FIGURE D.1 – Intensité du laser de pompe Teem Photonics à 532 nm enregistré à l'aide d'une photodiode sur une durée de 5 min environ.

Le signal laser est enregistré sur 3 min environ, et nous pouvons constater que le laser ne se dégrade pas encore à part pour le dernier cas avec une énergie de pompe de  $13.4 \mu\text{J}$ , correspondant à une densité de puissance crête absorbée de  $57 \text{ MW.cm}^{-2}$ , voir la Fig.D.3.

Le Tableau D.1 résume pour chaque énergie de pompe, la valeur moyenne du signal laser, l'écart-type de la valeur moyenne et le pourcentage de fluctuations. Nous obtenons des fluctuations du VECSOL PM650 (1%) : PMMA par rapport à la valeur moyenne du signal de 1.6 % environ pour une énergie de pompe supérieure ou égale à 5 fois le seuil et plus l'énergie de pompe est proche de la valeur seuil d'émission laser, plus les fluctuations en intensité sont importantes.

En conclusion, les fluctuations du laser ne peuvent pas être expliquées uniquement par celles du laser de pompe : elles sont plus importantes (entre 2 et 4 fois plus).

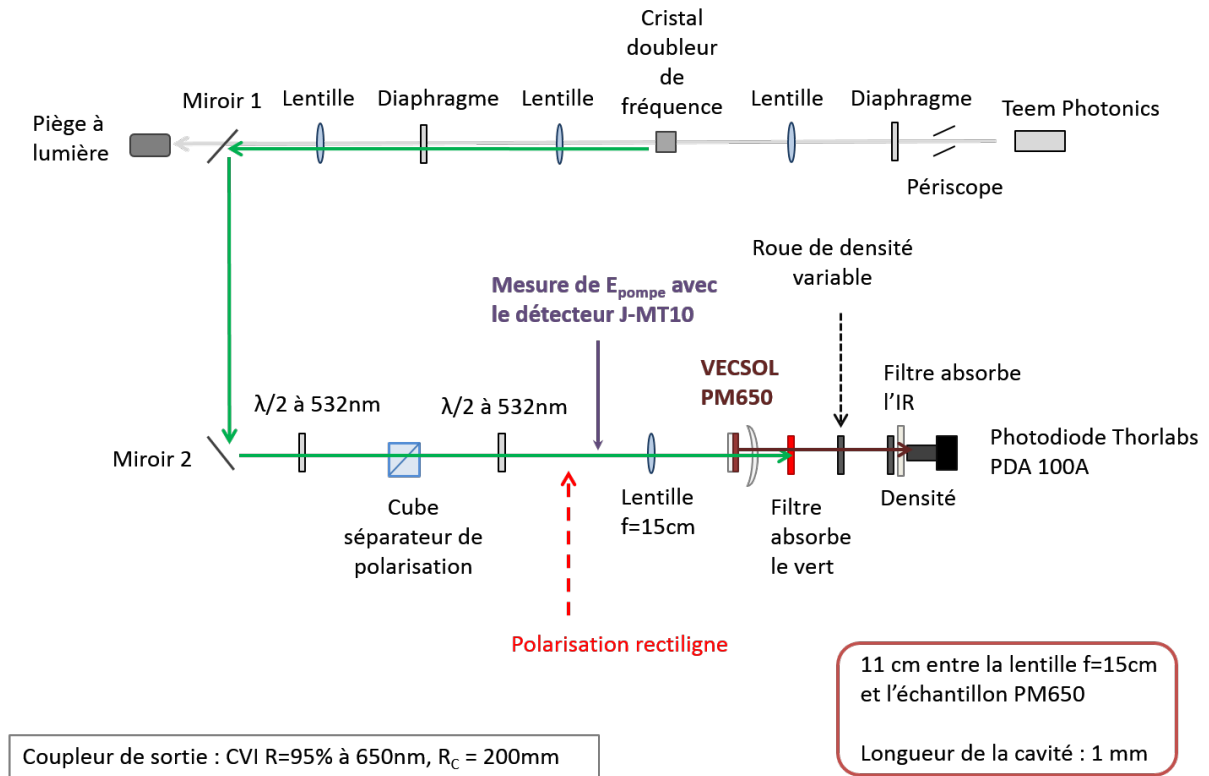


FIGURE D.2 – Dispositif expérimental pour la mesure des fluctuations du VECSOL PM650 pompé avec le Teem Photonics dont la polarisation est rectiligne et verticale.

$E_{pompe}$ (en $\mu\text{J}$ )	$\langle I \rangle$ (en V)	$\sigma_I$ (en V)	$\delta$ (en %)
1.8 (1.4x le seuil)	6.27	0.26	4
2.8 (2x le seuil)	8.65	0.16	1.84
6.6 (5x le seuil)	8.93	0.15	1.66
13.4 (10x le seuil)	8.48	0.16	1.64

TABLE D.1 – Résumé qui donne pour chaque énergie de pompe  $E_{pompe}$ , la valeur moyenne  $\langle I \rangle$  de l'amplitude du VECSOL PM650 (1 %) : PMMA, l'écart-type  $\sigma_I$  de la valeur moyenne et le pourcentage de fluctuation  $\delta$  calculé comme le rapport de la valeur moyenne due l'écart-type pour une polarisation du laser de pompe Teem Photonics rectiligne et verticale.

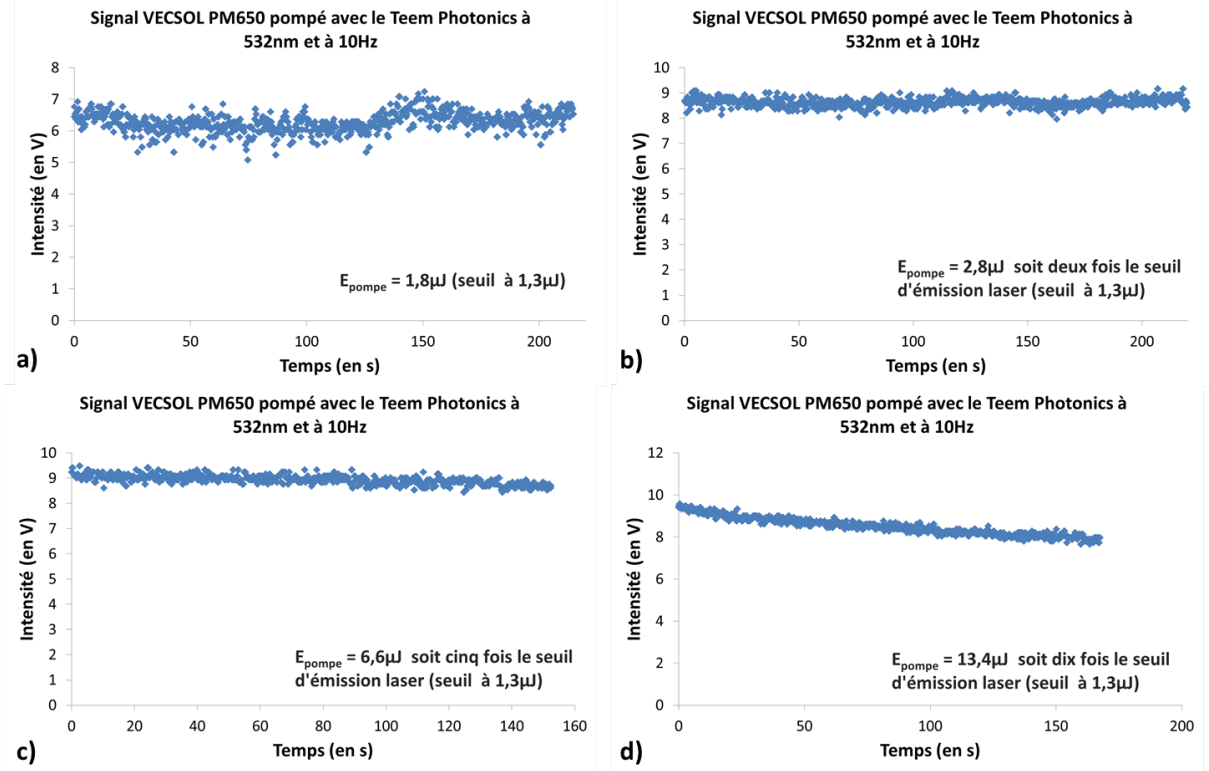


FIGURE D.3 – Enregistrement sur 3 min environ du signal VEC SOL PM650 en fonction de l'énergie de pompe : a)  $E_{pompe} = 1.8 \mu J$ , b)  $E_{pompe} = 2.8 \mu J$  soit 2 fois le seuil laser, c)  $E_{pompe} = 6.6 \mu J$  soit 5 fois le seuil laser et d)  $E_{pompe} = 13.4 \mu J$  soit 10 fois le seuil laser.

# Annexe E

## Polarisation de fluorescence - Calculs

Cette annexe regroupe les démonstrations des valeurs du taux de polarisation en fluorescence  $P$  donnés dans le Chapitre 4. Les démonstrations sont issues des livres de Bernard Valeur sur la fluorescence moléculaire [Valeur, 2001] et [Valeur, 2004] et utilisent l'anisotropie de fluorescence  $r$  définie par :

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} \quad (\text{E.1})$$

Pour avoir l'expression de  $P$ , il suffit d'utiliser la relation qui relie  $P$  et  $r$  :

$$P = \frac{3r}{2 + r} \quad (\text{E.2})$$

Dans tous les calculs, les molécules émettrices sont supposées **fixes** et **orientées de façon aléatoire** dans le milieu hôte. L'Annexe s'articule suivant quatre parties :

- relation entre le taux de polarisation de fluorescence et la distribution angulaire des moments de transition d'émission des molécules émettrices.
- expression du taux de polarisation de fluorescence dans le cas d'un moment de transition d'absorption parallèle au moment de transition d'émission.
- expression du taux de polarisation de fluorescence dans le cas d'un moment de transition d'absorption et d'émission non parallèle.
- expression du taux de polarisation de fluorescence en fonction de la concentration en molécules émettrice.



## E.1 Relation entre le taux de polarisation de fluorescence et la distribution angulaire des moments de transition d'émission

Considérons un ensemble de  $N$  molécules orientées aléatoirement et excitées à l'instant  $t=0$  par une impulsion polarisée rectilignement suivant  $Oz$ . A un instant  $t$ , les moments de transition  $\vec{M}_E$  des molécules excitées ont une certaine distribution angulaire dans le milieu. Chaque molécule a un moment de transition d'émission  $\vec{M}_E$  caractérisé par un angle  $\theta_E$  par rapport à l'axe  $Oz$  et un angle  $\phi$  par rapport à la polarisation de l'impulsion, Fig.E.1.

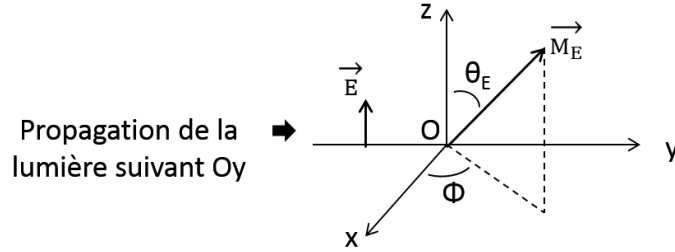


FIGURE E.1 – Orientation du moment de transition d'émission  $\vec{M}_E$  par rapport à la direction de  $\vec{E}$ .

Pour une molécule  $i$ , les composantes du moment de transition d'émission suivant les trois axes  $Ox$ ,  $Oy$  et  $Oz$  sont :

$$\vec{M}_E = \begin{pmatrix} M_E \alpha_i \\ M_E \beta_i \\ M_E \gamma_i \end{pmatrix} \quad (\text{E.3})$$

où  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$  et  $\gamma_i$  sont les cosinus des angles formés par le moment de transition d'émission avec les trois axes tels que

$$\alpha_i^2 \beta_i^2 \gamma_i^2 = 1 \quad (\text{E.4})$$

et  $M_E$  est le module de  $\vec{M}_E$ .

L'intensité de fluorescence à  $t$  est obtenue en sommant sur toutes les molécules qui

*E.1. Relation entre le taux de polarisation de fluorescence et la distribution angulaire des moments de transition d'émission*

émettent à ce temps. Parce qu'il n'y a pas de relation de phase entre les émissions « élémentaires », les contributions de chaque molécules aux composantes de l'intensité suivant Ox, Oy et Oz sont proportionnelles au carré de chaque composante suivant chaque axe du moment de transition :

$$I_x = K M_E^2 \sum_{i=1}^N \alpha_i^2 = K M_E^2 N \overline{\alpha^2} \quad (\text{E.5})$$

$$I_y = K M_E^2 \sum_{i=1}^N \beta_i^2 = K M_E^2 N \overline{\beta^2} \quad (\text{E.6})$$

$$I_z = K M_E^2 \sum_{i=1}^N \gamma_i^2 = K M_E^2 N \overline{\gamma^2} \quad (\text{E.7})$$

où K désigne un facteur de proportionnalité.

A cause de la symétrie axiale autour de l'axe Oz, nous avons

$$\overline{\alpha^2} = \overline{\beta^2} \quad (\text{E.8})$$

et parce que

$$\overline{\alpha^2} + \overline{\beta^2} + \overline{\gamma^2} = 1 \quad (\text{E.9})$$

nous en déduisons que

$$\overline{\gamma^2} = 1 - 2\overline{\alpha^2} \quad (\text{E.10})$$

L'anisotropie d'émission est donnée par :

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I} = \frac{I_z - I_y}{I_x + I_y + I_z} = \overline{\gamma^2} - \overline{\alpha^2} = \frac{3\overline{\gamma^2} - 1}{2} \quad (\text{E.11})$$

Enfin, parce que

$$\gamma = \cos\theta_E \quad (\text{E.12})$$

la relation entre l'anisotropie d'émission et le moment angulaire du moment de transition d'émission est :

$$r = \frac{3 \overline{\cos^2\theta_E} - 1}{2} \quad (\text{E.13})$$

Nous avons donc la relation liant  $r$  et  $\theta_E$ . En remplaçant l'expression de  $r$  dans l'équa-

tion (E.2), le taux de polarisation  $P$  a alors pour expression littérale :

$$P = \frac{\frac{3}{2} \overline{\cos^2 \theta_E} - \frac{1}{2}}{\frac{1}{2} + \frac{\overline{\cos^2 \theta_E}}{2}} \quad (\text{E.14})$$

## E.2 Taux de polarisation de fluorescence pour un moment de transition d'absorption et d'émission parallèles

Ici, une hypothèse supplémentaire s'ajoute à celles sur l'orientation aléatoire et à l'immobilité des molécules dans le milieu hôte : les moments de transition d'absorption et d'émission sont parallèles.

Définissons  $\theta$  comme étant l'angle que fait le moment de transition d'absorption ou d'émission avec la direction du champ électrique incident  $\vec{E}$ , voir Fig E.2. Alors nous avons :

$$\overline{\cos^2 \theta_A} = \overline{\cos^2 \theta_E} = \overline{\cos^2 \theta} \quad (\text{E.15})$$

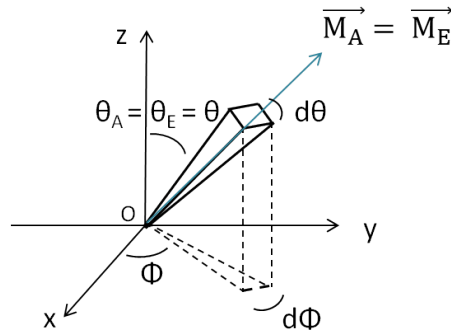


FIGURE E.2 – Moments de transitions d'absorption  $\vec{M}_A$  et d'émission  $\vec{M}_E$  parallèles.

Avant l'excitation, le nombre de molécules dont le moment de transition fait un angle compris entre  $\theta$  et  $\theta + d\theta$  par rapport à Oz et  $\phi$  et  $\phi + d\phi$  par rapport à Ox est proportionnel à la surface élémentaire d'une sphère dont le rayon unité est  $\pi \sin \theta d\theta d\phi$

*E.2. Taux de polarisation de fluorescence pour un moment de transition d'absorption et d'émission parallèles*

(voir Fig.E.2).

En tenant compte de la probabilité d'excitation en  $\cos^2\theta$ , le nombre de molécules dont le moment de transition est orienté dans le « cône élémentaire » d'angle  $\theta$  et  $\theta + d\theta$  et  $\phi$  et  $\phi + d\phi$ , est proportionnel à  $\cos^2\theta \sin\theta d\theta d\phi$ . Le nombre de molécules,  $W(\theta, \phi) d\theta d\phi$ , orientées dans cette direction est alors :

$$W(\theta, \phi) d\theta d\phi = \frac{\cos^2\theta \sin\theta d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta d\theta} \quad (\text{E.16})$$

En utilisant le changement de variable  $x = \cos\theta$  et donc  $dx = -\sin\theta d\theta$  pour calculer le dénominateur, nous obtenons :

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta d\theta = \frac{4\pi}{3} \quad (\text{E.17})$$

Ainsi, l'équation (E.16) devient

$$W(\theta, \phi) d\theta d\phi = \frac{3}{4\pi} \cos^2\theta \sin\theta d\theta d\phi \quad (\text{E.18})$$

La valeur moyenne de  $\cos^2\theta$  pondérée par le nombre de molécules excitées s'écrit alors

$$\overline{\cos^2\theta} = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \cos^2\theta W(\theta, \phi) d\theta d\phi \quad (\text{E.19})$$

En remplaçant  $W(\theta, \phi)$  par son expression donnée par l'équation (E.18), nous aboutissons à :

$$\overline{\cos^2\theta} = \frac{3}{5} \quad (\text{E.20})$$

En utilisant l'équation (E.14), la valeur du taux de polarisation est :

$$P_0 = 0.5 \quad (\text{E.21})$$

### E.3 Taux de polarisation de fluorescence pour un moment de transition d'absorption et d'émission non parallèles

Les nouvelles hypothèses sont : les molécules fixes sont réparties de façon aléatoire dans le milieu hôte et les moments de transition d'absorption  $\vec{M}_A$  et d'émission  $\vec{M}_E$  sont non parallèles.

Désignons par  $\alpha$  l'angle entre le moment de transition d'absorption et le moment de transition d'émission (Fig.E.3).

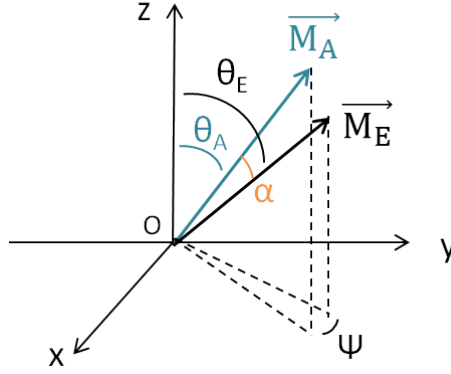


FIGURE E.3 – Moments de transitions d'absorption  $\vec{M}_A$  et d'émission  $\vec{M}_E$  non parallèles.

Calculons d'abord  $\cos\theta_E$ . D'après les formules de trigonométrie en 3D,  $\cos\theta_E$  a pour expression :

$$\cos\theta_E = \cos\theta_A \cos\alpha + \cos\psi \sin\theta_A \sin\alpha \quad (\text{E.22})$$

avec  $\psi$ , l'angle entre les plans  $(Oz, \vec{M}_A)$  et  $(Oz, \vec{M}_E)$ , voir Fig.E.3. En élevant au carré les deux membres de l'égalité de l'équation (E.22) et en sachant que les valeurs de  $\psi$  sont équiprobables, ie.  $\overline{\cos\psi} = 0$  et  $\overline{\cos^2\psi} = \frac{1}{2}$ , nous obtenons :

$$\overline{\cos^2\theta_E} = \frac{3}{2} \cos^2\alpha \overline{\cos^2\theta_A} - \frac{1}{2} \overline{\cos^2\theta_A} - \frac{1}{2} \cos^2\alpha + \frac{1}{2} \quad (\text{E.23})$$

#### E.4. Dépendance du taux de polarisation de fluorescence en concentration en colorant

L'expression de  $r$  est alors la suivante :

$$r = \frac{3 \overline{\cos^2 \theta_E} - 1}{2} = \frac{3 \overline{\cos^2 \theta_A} - 1}{2} \times \frac{3 \overline{\cos^2 \alpha} - 1}{2} \quad (\text{E.24})$$

Sachant que  $\overline{\cos^2 \theta_A} = \frac{3}{5}$  (voir équation (E.20)), l'expression finale de  $r$  est :

$$r = \frac{2}{5} \frac{3 \overline{\cos^2 \alpha} - 1}{2} \quad (\text{E.25})$$

En remplaçant cette dernière dans l'équation (E.14), l'expression littérale du taux de polarisation est :

$$P = \frac{3 \overline{\cos^2 \alpha} - 1}{3 + \overline{\cos^2 \alpha}} \quad (\text{E.26})$$

## E.4 Dépendance du taux de polarisation de fluorescence en concentration en colorant

La concentration du colorant a une influence sur le taux de polarisation de fluorescence. Weber a proposé une équation reliant la concentration et le taux de polarisation de fluorescence [Weber, 1966] :

$$\frac{1}{P} - \frac{1}{3} \approx \frac{5}{3} \left[ 1 + 1.68 \left( \frac{R_0}{2a} \right)^6 c \right] \quad (\text{E.27})$$

avec  $R_0$  le rayon de Förster (en  $m$ ),  $a$  le rayon de la molécule (en  $m$ ),  $2a$  la distance la plus petite possible entre deux molécules (en  $m$ ) et  $c$  la concentration du colorant (en  $mol.L^{-1}$ ). La démonstration proposée ici est inspirée de [Weber, 1966].

La dépendance radiale pour le taux de transfert d'énergie  $k_T(\tau)$  est :

$$k_T(\tau) = \frac{1}{\tau_D} \left( \frac{R_0}{r} \right)^6 \quad (\text{E.28})$$

où  $\tau_D$  est la durée de vie de l'état excité du donneur en l'absence de l'accepteur,  $R_0$  est le rayon de Förster et  $r$  la distance entre le donneur et l'accepteur.

La probabilité angulaire du transfert est proportionnelle à l'énergie d'interaction mu-

tuelle entre les deux dipôles  $D_1$  et  $D_2$  et elle est fonction de leur orientation.

Soit  $w_1$  l'angle entre le dipôle 1 et le vecteur qui joint les deux dipôles. Soit  $w_2$  l'angle entre le dipôle 2 et le vecteur qui joint les deux dipôles. Soient  $\theta$  l'angle entre les deux dipôles et  $\phi$  l'angle entre les deux plans contenant les dipôles et le vecteur qui les relie entre eux, Fig.E.4. Alors en utilisant les formules de trigonométrie dans l'espace, la relation qui

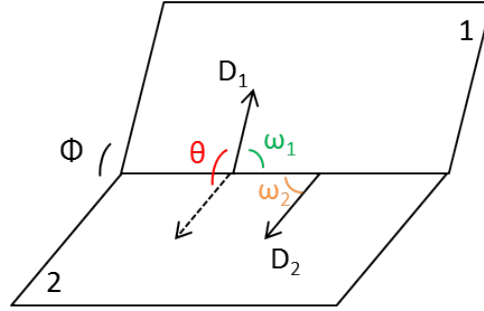


FIGURE E.4 – Interaction entre deux dipôles  $D_1$  et  $D_2$  et les angles liés à ces interactions [Weber, 1966].  $w_1$  et  $w_2$  sont respectivement les angles entre les dipôles 1 et 2 et le vecteur qui relie ces deux dipôles,  $\theta$  est l'angle entre les deux dipôles et  $\phi$  l'angle entre les deux plans qui contiennent les dipôles et le vecteur qui les relie.

lie ces angles est :

$$\cos \theta = \cos \omega_1 \cos \omega_2 + \sin \omega_1 \sin \omega_2 \cos \phi \quad (\text{E.29})$$

et la probabilité angulaire de transfert s'écrit :

$$k(\theta) = (\sin \omega_1 \sin \omega_2 \cos \phi - 2 \cos \omega_1 \cos \omega_2)^2 \quad (\text{E.30})$$

En utilisant l'expression :

$$\overline{\sin^2 \theta} = 1 - \overline{\cos^2 \theta} = 1 - \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} k(\theta) \cos^2 \theta \, d\theta}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} k(\theta) \, d\theta} \quad (\text{E.31})$$

#### E.4. Dépendance du taux de polarisation de fluorescence en concentration en colorant

Et en utilisant (E.29) et (E.30) dans (E.31), nous aboutissons à :

$$\overline{k(\theta)} = \frac{2}{3}, \quad \overline{\sin^2\theta} = 0.64 \text{ et } \frac{3}{2} \sin^2\theta \approx 1 \quad (\text{E.32})$$

De plus si la probabilité de transfert d'énergie moyenne est  $\frac{\bar{k}}{\bar{k} + \frac{1}{\tau}}$  et que les transferts sont indépendants les uns des autres alors nous avons :

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n \left(\frac{\bar{k}}{\bar{k} + \lambda}\right)^n}{\sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{\bar{k}}{\bar{k} + \lambda}\right)^n} = \frac{\bar{k}}{\lambda} \quad (\text{E.33})$$

avec  $\lambda = \frac{1}{\tau}$ .

Pour obtenir la valeur moyenne de  $\bar{k}$ , nous pouvons :

$$\frac{\bar{k}}{\lambda} = \frac{\overline{k(\theta)} \cdot k(r)}{\lambda} = \frac{2}{3} \int_{2a}^{\infty} \frac{R^6}{r^6} 4\pi r^2 N_A c \cdot 10^{-3} dr \quad (\text{E.34})$$

avec  $N_A$  le nombre d'Avogadro et  $c$  la concentration en molécule (en  $\text{mol.L}^{-1}$ ).

$4\pi r^2 N_A c \cdot 10^{-3} dr$  donne le nombre de molécules dans le volume élémentaire  $4\pi r^2 dr$ .  
Après intégration, on obtient :

$$\frac{\bar{k}}{\lambda} = 1.684 \cdot 10^{21} \frac{R^6}{(2a)^3} c \quad (\text{E.35})$$

ou en tenant compte que  $(2a)^3 = 10^{-21}$ , nous avons :

$$\frac{1}{P} - \frac{1}{3} = \left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3}\right) \left(1 + 1.68 \left(\frac{R}{2a}\right)^6 c\right) \quad (\text{E.36})$$

l'équation que nous cherchons.





## Annexe F

# Conversion de concentrations en pourcentage massique en $\text{mol.L}^{-1}$

Dans cette annexe, nous détaillons le calcul qui permet de passer d'une concentration en colorant exprimée en pourcentage de masse  $x$  en  $\text{mol.L}^{-1}$ . Cette conversion nous est utile parce que nous travaillons avec des concentrations massiques, mais la formule reliant  $P_{fluo}$  aux différents paramètres (équation (4.20)), et une majorité dans la littérature, utilise une concentration donnée en  $\text{mol.L}^{-1}$ . La Fig.F.1 est un schéma représentant les différentes étapes du calcul : d'abord, la masse de colorant  $m_{colorant}$  doit être convertie en quantité de matière  $n_{colorant}$  puis, la masse de PMMA  $m_{PMMA}$  en volume  $V_{PMMA}$  ensuite la concentration  $c$  est le rapport entre ces deux quantités.

La formule de passage est :

$$c = \frac{m_{colorant}}{M_{colorant}} \frac{\rho_{PMMA}}{m_{PMMA}} = \frac{x}{100} \frac{\rho_{PMMA}}{M_{colorant}} \quad (\text{F.1})$$

La conversion d'une concentration de DCM et de PM650 à 1% en masse dans du PMMA A15 est réalisé ci-dessous. La masse de PMMA est supposée être de 1g.

**Données :**

- masse molaire du DCM :  $M_{DCM} = 303.7 \text{g.mol}^{-1}$  et du PM650 :  $M_{PM650} = 301.13 \text{g.mol}^{-1}$
- masse volumique du PMMA est  $\rho_{PMMA} = 1185 \text{kg.m}^{-3}$

CHAPITRE F. Conversion de concentrations en pourcentage massique en  $\text{mol.L}^{-1}$

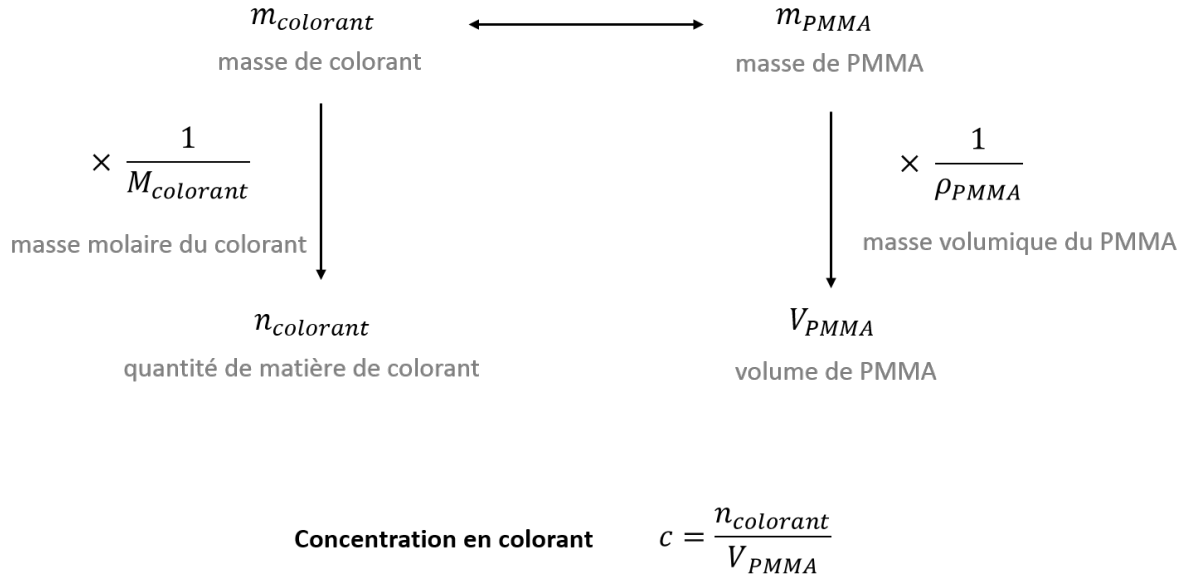


FIGURE F.1 – Etapes de calculs pour passer d’une concentration en pourcentage de masse dans le PMMA en  $\text{mol.L}^{-1}$ .

Pour le DCM, la concentration exprimée en  $\text{mol.L}^{-1}$  est :

$$c_{DCM} = \frac{0.01 * 1185}{303.37} \quad (\text{F.2})$$

Soit  $c_{DCM} = 3.9.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

De même, pour le PM650, la concentration exprimée en  $\text{mol.L}^{-1}$  est :

$$c_{PM650} = \frac{0.01 * 1185}{301.13} \quad (\text{F.3})$$

Soit  $c_{PM650} = 3.9.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

## Annexe G

# Taux d'extinction du polariseur tournant

Une étape importante avant les mesures est la bonne connaissance des outils que l'on utilise. Aucun polariseur, que ce soit un film de polaroïd ou un cube séparateur de polarisation, ne peut éteindre complètement une direction de polarisation rectiligne donnée. Il est donc important de connaître la sensibilité de l'analyseur utilisé.

L'analyseur tournant est un film polarisant collé sur une rotation actionnée par un potentiomètre. C'est un moyen simple, mais en même temps assez puissant pour analyser la lumière émise. En effet, un cube séparateur de polarisation ne peut nous donner que l'intensité de la polarisation suivant deux directions qui sont celles de ses axes, alors que l'analyseur tournant est capable d'analyser toutes les directions de polarisation et fournir ainsi une information supplémentaire : la phase du signal.

Il s'agit ici de donner une valeur pour le taux d'extinction du polariseur tournant. Le faisceau laser Teem Photonics (à 532nm) est directement analysé avec l'analyseur tournant. La mesure est présentée en Fig. G.1 avec deux vitesses de rotation. Nous observons que peu importe la vitesse de rotation, nous avons un signal qui descend jusqu'à « zéro », niveau comparable à celui du bruit de la chaîne de mesure. Cela signifie que le taux d'extinction n'est pas mesurable et n'est pas une limite dans ce cas. Le constructeur donne un coefficient d'extinction supérieur à 1000 pour des longueurs d'onde entre 500 nm et 700 nm, ce qui est cohérent avec ces observations.

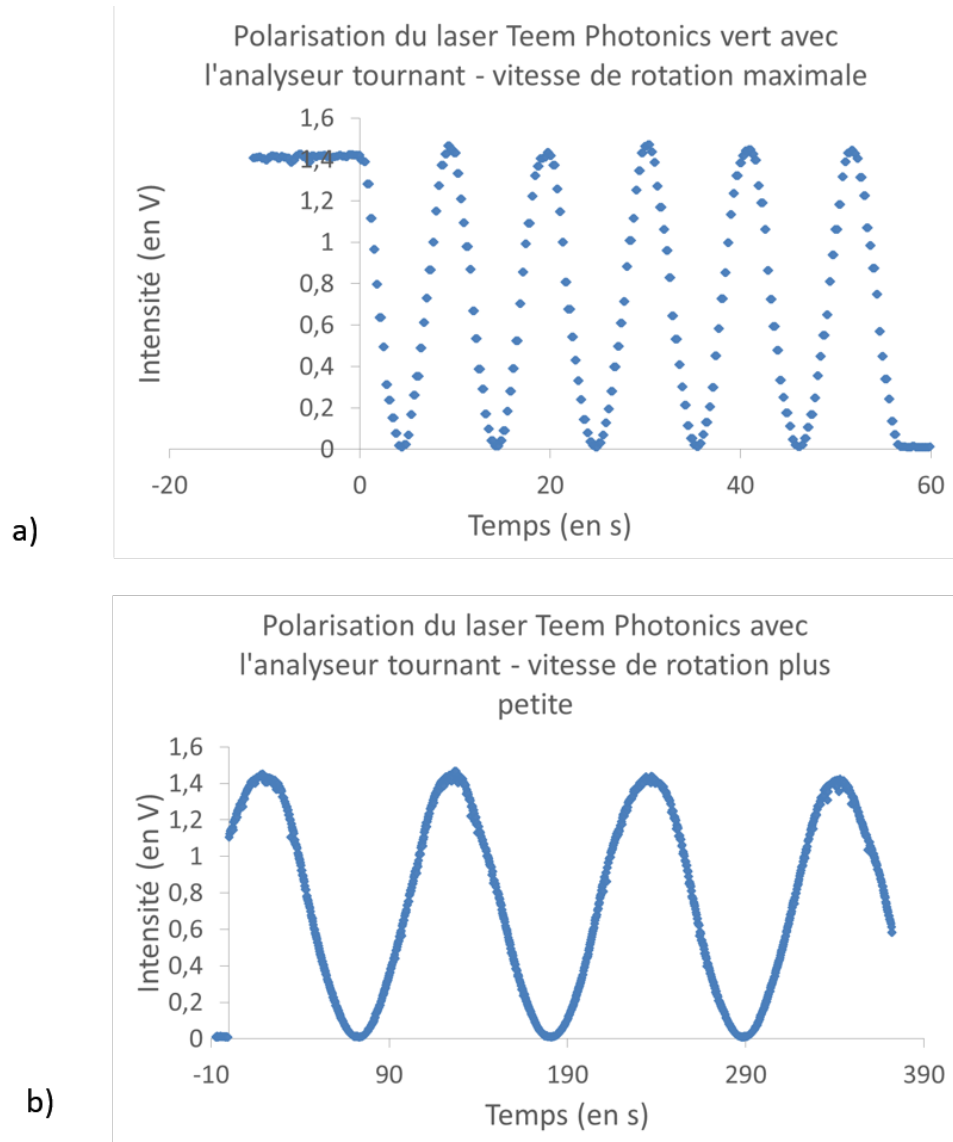


FIGURE G.1 – Signal laser Teem Photonics vert après analyse avec l'analyseur tournant : a) à la vitesse de rotation maximale et b) à une vitesse plus faible. Nous voyons que le système de détection n'est pas limité par le rapport d'extinction du polariseur dichroïque utilisé.

## Annexe H

# Calculs d'incertitude sur les données expérimentales en fluorescence

Il est important d'associer à une grandeur mesurée l'incertitude sur cette valeur, car il est impossible de mesurer la vraie, mais il est possible d'en avoir une estimation. Dans cette annexe, nous détaillons les étapes nécessaires pour estimer cette incertitude.

Le taux de polarisation de fluorescence  $P_{fluo}$  est défini comme étant le rapport de  $I_{||} - I_{\perp}$  sur  $I_{||} + I_{\perp}$ . L'expression de l'incertitude relative est :

$$\frac{dP_{fluo}}{P_{fluo}} = \left| \frac{2}{I_{||}^2 - I_{\perp}^2} \right| \left( |I_{\perp}| \sigma_{I_{||}} + |I_{||}| \sigma_{I_{\perp}} \right) \quad (\text{H.1})$$

où  $\sigma_{I_{||}}$  et  $\sigma_{I_{\perp}}$  sont respectivement une estimation de l'écart-type par rapport à la valeur moyenne du signal  $I_{||}$  et  $I_{\perp}$ .

L'incertitude relative peut s'obtenir en utilisant la différentielle logarithmique. La démonstration est présentée ci-dessous. En prenant le logarithme du taux de polarisation de fluorescence, nous pouvons écrire que :

$$\ln(P_{fluo}) = \ln(I_{||} - I_{\perp}) - \ln(I_{||} + I_{\perp}) \quad (\text{H.2})$$

Une dérivation de chaque membre donne :

$$\frac{dP_{fluo}}{P_{fluo}} = \frac{d(I_{||} - I_{\perp})}{I_{||} - I_{\perp}} - \frac{d(I_{||} + I_{\perp})}{I_{||} + I_{\perp}} \quad (\text{H.3})$$

Après développement et rassemblement de chaque terme dépendant de  $dI_{||}$  et de  $dI_{\perp}$ , nous obtenons la relation suivante :

$$\frac{dP_{fluo}}{P_{fluo}} = \left| \frac{2}{I_{||}^2 - I_{\perp}^2} \right| \left( |I_{\perp}| dI_{||} + |I_{||}| dI_{\perp} \right) \quad (\text{H.4})$$

En considérant que  $dI_{||} = \sigma_{I_{||}}$  et que  $dI_{\perp} = \sigma_{I_{\perp}}$ , nous retrouvons l'expression présentée ci-dessus.

Expérimentalement,  $I_{||}$  et  $I_{\perp}$  sont mesurées avec l'analyseur tournant sur une certaine durée et  $\sigma_{I_{||}}$  et  $\sigma_{I_{\perp}}$  sont respectivement l'écart-type par rapport à la valeur moyenne de  $I_{||}$  et  $I_{\perp}$  sur la durée de l'acquisition. Cette technique donne une incertitude relative de 2 % pour les deux matériaux DCM et PM650.

Nous avons également utilisé une deuxième technique pour la détermination de l'incertitude relative. Elle consiste à répéter dix fois la mesure de  $P_{fluo}$  avec l'analyseur tournant, puis à ajuster le signal enregistré avec une sinusoïde, ensuite à calculer la valeur moyenne des  $P_{fluo}$  et enfin, l'écart-type par rapport à la dispersion des  $P_{fluo}$ . Nous avons alors obtenu une incertitude relative de 4 % pour les deux matériaux DCM et PM650. Nos résultats sont exprimés avec la plus grande incertitude.

# Bibliographie

- [Aindow et al., 1984] Aindow, A., Dewhurst, R., Palmer, S., and Scruby, C. (1984). Laser-based non-destructive testing techniques for the ultrasonic characterization of subsurface flaws. *NDT International*, 17(6) :329 – 335. [2](#)
- [Amarasinghe et al., 2009] Amarasinghe, D., Ruseckas, A., Vasdekis, A. E., Turnbull, G. A., and Samuel, I. D. W. (2009). High-gain broadband solid-state optical amplifier using a semiconducting copolymer. *Advanced Materials*, 21(1) :107–110. [6](#)
- [Amhad et al., 2002] Amhad, M., King, T. A., Ko, D.-K., Cha, B. H., and Lee, J. (2002). Photostability of lasers based on pyrromethene 567 in liquid and solid-state host media. *Optics Communications*, 203 :327–334. [61](#), [149](#)
- [Atkins and De Paula, 2008] Atkins, P. and De Paula, J. (2008). *Chimie Physique*. De Boeck. [18](#), [108](#), [130](#)
- [Avila, 1996] Avila, V. F. (1996). Laser polarimeters : Overview of recent developments, design and applications. *Journal of Laser Applications*, 8(1) :43–53. [2](#)
- [Baesso et al., 1992] Baesso, M., Shen, J., and Snook, R. (1992). Time-resolved thermal lens measurement of thermal diffusivity of soda-lime glass. *Chemical Physics Letters*, 197(3) :255 – 258. [78](#)
- [Balslev et al., 2006] Balslev, S., Jorgensen, A. M., Bilenberg, B., Mogensen, K. B., Snaekenborg, D., Geschke, O., Kutter, J. P., and Kristensen, A. (2006). Lab-on-a-chip with integrated optical transducers. *Lab Chip*, 6 :213–217. [4](#), [5](#)
- [Barbon et al., 2009] Barbon, A., Bott, E. D., Brustolon, M., Fabris, M., Kahr, B., Kaminsky, W., Reid, P. J., Wong, S. M., Wustholz, K. L., and Zanré, R. (2009). Triplet States of the Nonlinear Optical Chromophore DCM in Single Crystals of Potassium Hydrogen Phthalate and Their Relationship to Single-Molecule Dark States. *Journal of the American Chemical Society*, 131(32) :11548–11557. PMID : 19639938. [158](#)



- [Bondarev et al., 2004] Bondarev, S., Knyukshto, V., Stepuro, V., Stupak, A., and Turban, A. (2004). Fluorescence and Electronic Structure of the Laser Dye DCM in Solutions and in Polymethylmethacrylate. *Journal of Applied Spectroscopy*, 71(2) :194–201. [20](#), [116](#), [158](#)
- [Bonetti and Roger, 2013] Bonetti, M. and Roger, M. (2013). Translational diffusion of probe molecules under high pressure : A study by fluorescence recovery after photobleaching technique. *Review of Scientific Instruments*, 84(2) :–. [3](#)
- [Bornemann et al., 2006] Bornemann, R., Lemmer, U., and Thiel, E. (2006). Continuous-wave solid-state dye laser. *Opt. Lett.*, 31(11) :1669–1671. [60](#)
- [Bornemann et al., 2011] Bornemann, R., Thiel, E., and Bolívar, P. H. (2011). High-power solid-state cw dye laser. *Opt. Express*, 19(27) :26382–26393. [60](#)
- [Bretenaker and Treps, 2010] Bretenaker, F. and Treps, N. (2010). *Le laser : 50 ans de découvertes*. EDP Sciences. [2](#), [26](#)
- [Chénais and Forget, 2012] Chénais, S. and Forget, S. (2012). Recent advances in solid-state organic lasers. *Polymer International*, 61(3) :390–406. [24](#)
- [Costela et al., 1995] Costela, A., Florido, F., Garcia-Moreno, I., Duchowicz, R., Amat-Guerri, F., Figuera, J., and Sastre, R. (1995). Solid-state dye lasers based on copolymers of 2-hydroxyethyl methacrylate and methyl methacrylate doped with rhodamine 6G. *Applied Physics B*, 60(4) :383–389. [160](#)
- [Costela et al., 2007] Costela, A., García-Morena, I., del Agua, D., García, O., and Sastre, R. (2007). Solid state dye lasers : new materials based on silicon. *Optics Journal*, 1 :1–6. [60](#)
- [Costela et al., 2001] Costela, A., García-Moreno, I., Sastre, R., Coutts, D. W., and Webb, C. E. (2001). High-repetition-rate polymeric solid-state dye lasers pumped by a copper-vapor laser. *Applied Physics Letters*, 79(4) :452–454. [60](#)
- [Dangoisse et al., 2004] Dangoisse, D., Hennequin, D., and Zehnlé, V. (2004). *Les lasers - 2e édition*. Sciences de l’ingénieur. Dunod. [16](#)
- [Del Carro et al., 2006] Del Carro, P., Camposeo, A., Stabile, R., Mele, E., Persano, L., Cingolani, R., and Pisignano, D. (2006). Near-infrared imprinted distributed feedback lasers. *Applied Physics Letters*, 89(20) :–. [27](#)

## BIBLIOGRAPHIE

- [Dong et al., 2008] Dong, J., Shirakawa, A., and Ueda, K.-i. (2008). A crystalline-orientation self-selected linearly polarized Yb :Y3Al5O12 microchip laser. *Applied Physics Letters*, 93(10) :-. [99](#)
- [Dou et al., 2002] Dou, S. X., Toussaere, E., Ben-Messaoud, T., Potter, A., Josse, D., Kranzelbinder, G., and Zyss, J. (2002). Polymer microring lasers with longitudinal optical pumping. *Applied Physics Letters*, 80(2) :165–167. [6](#)
- [Drexhage, 1976] Drexhage, K. H. (1976). Fluorescence efficiency of laser dyes. *Journal of research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry*, 80A(3) :421 – 428. [152](#)
- [Drexhage, 1990] Drexhage, K. H. (1990). Structure and Properties of Laser Dyes. In Schäfer, F. P., editor, *Dye Lasers*, volume 1 of *Topics in Applied Physics*, pages 144 – 193. Springer Berlin Heidelberg. [35](#)
- [Duchowicz et al., 2000] Duchowicz, R., Scaffardi, L. B., Costela, A., García-Moreno, I., Sastre, R., and na, A. U. A. (2000). Photothermal characterization and stability analysis of polymeric dye lasers. *Appl. Opt.*, 39(27) :4959–4963. [77](#)
- [Dumarcher et al., 2000] Dumarcher, V., Rocha, L., Denis, C., Fiorini, C., Nunzi, J.-M., Sobel, F., Sahraoui, B., and Gindre, D. (2000). Polymer thin-film distributed feedback tunable lasers. *Journal of Optics A : Pure and Applied Optics*, 2(4) :279. [156](#)
- [Forget and Chénais, 2013] Forget, S. and Chénais, S. (2013). *Organic solid-state lasers*. Springer. [6](#), [13](#), [17](#), [25](#), [26](#), [30](#), [33](#), [112](#), [152](#)
- [Forget et al., 2011] Forget, S., Rabbani-Haghighi, H., Diffalah, N., Siove, A., and Chénais, S. (2011). Tunable ultraviolet vertically-emitting organic laser. *Applied Physics Letters*, 98(13). [9](#), [42](#), [43](#)
- [Gall et al., 2002] Gall, D., Nielsen, K., Bermudez, M. R., Moreno, F., and Smith, P. (2002). Fluorescence Polarization Assay for Detection of Brucella abortus Antibodies in Bulk Tank Bovine Milk Samples. *Clinical and Diagnostic Laboratory Immunology*, 9(6) :1356–1360. [100](#)
- [Goudket, 2004] Goudket, H. (2004). *Etude de matériaux polymères, organiques et organo-minéraux, dopés par des colorants organiques : application à la réalisation de sources laser intégrées*. PhD thesis, Laboratoire Charles Fabry de l’Institut d’Optique. [23](#), [156](#)

## BIBLIOGRAPHIE

- [Gozhyk, 2012] Gozhyk, I. (2012). *Les phénomènes liés aux polarisation et gain dans micro-lasers en polymère dopés par colorant organique*. PhD thesis, Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire, ENS Cachan. [96](#)
- [Haas and Rotter, 1991] Haas, R. A. and Rotter, M. D. (1991). Theory of pulsed dye lasers including dye-molecule rotational relaxation. *Phys. Rev. A*, 43 :1573–1603. [111](#)
- [Hecht, 2005] Hecht, E. (2005). *Optique*. Pearson. [98](#)
- [Heliotis et al., 2003] Heliotis, G., Xia, R., Bradley, D. D. C., Turnbull, G. A., Samuel, I. D. W., Andrew, P., and Barnes, W. L. (2003). Blue, surface-emitting, distributed feedback polyfluorene lasers. *Applied Physics Letters*, 83(11) :2118–2120. [27](#)
- [Huard, 1997] Huard, S. (1997). *Polarisation de la lumière*. ELSEVIER-MASSON. [106](#)
- [Hussain, 2007] Hussain, S. S. (2007). *Shear alignment of particles during spin coating*. PhD thesis, Graduate School - New Brunswick, Rutgers University. [119](#)
- [Jameson et al., 2003] Jameson, D. M., Croney, J. C., and Moens, P. D. (2003). Fluorescence : Basic concepts, practical aspects, and some anecdotes. In Gerard Marriott, I. P., editor, *Biophotonics, Part A*, volume 360 of *Methods in Enzymology*, pages 1 – 43. Academic Press. [100](#), [109](#), [111](#), [115](#)
- [Johansson, 1990] Johansson, L. B.-A. (1990). Limiting fluorescence anisotropies of perylene and xanthene derivatives. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 86 :2103–2107. [127](#)
- [Jones et al., 2003] Jones, G., Kumar, S., Klueva, O., and Pacheco, D. (2003). Photoinduced electron transfer for pyrromethene dyes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(41) :8429–8434. [154](#), [158](#)
- [Kim et al., 1997] Kim, H. Y., Lee, E. H., and Kim, B. Y. (1997). Polarization properties of fiber lasers with twist-induced circular birefringence. *Appl. Opt.*, 36(27) :6764–6769. [99](#)
- [Koechner, 1999] Koechner, W. (1999). *Solid-state laser engineering : 5th edition*. Springer series in optical sciences. Springer. [97](#)
- [Kozlov et al., 1997] Kozlov, V. G., Bulovic, V., Burrows, P. E., and Forrest, S. R. (1997). Laser action in organic semiconductor waveguide and double-heterostructure devices. *Nature*, 389 :362–364. [29](#)
- [Kravtsov et al., 2004] Kravtsov, N. V., Lariontsev, E. G., and Naumkin, N. I. (2004). Dependence of polarisation of radiation of a linear Nd :YAG laser on the pump radiation polarisation. *Quantum Electronics*, 34(9) :839. [99](#)

## BIBLIOGRAPHIE

- [Kubin and Fletcher, 1983] Kubin, R. and Fletcher, A. (1983). Fluorescence quantum yields of some rhodamine dyes. *Journal of Luminescence*, 27(4) :455 – 462. [152](#), [158](#)
- [Kuriki et al., 2000] Kuriki, K., Kobayashi, T., Imai, N., Tamura, T., Nishihara, S., Nishizawa, Y., Tagaya, A., Koike, Y., and Okamoto, Y. (2000). High-efficiency organic dye-doped polymer optical fiber lasers. *Applied Physics Letters*, 77(3) :331–333. [6](#)
- [Kytina et al., 2004] Kytina, I. G., Kytin, V. G., and Lips, K. (2004). High power polymer dye laser with improved stability. *Applied Physics Letters*, 84(24) :4902–4904. [60](#), [70](#), [72](#), [77](#)
- [Lakowicz, 1999] Lakowicz, J. R. (1999). *Introduction to Fluorescence*. Springer US. [100](#), [113](#), [114](#)
- [Lam and Damzen, 2003] Lam, S. and Damzen, M. (2003). Characterisation of solid-state dyes and their use as tunable laser amplifiers. *Applied Physics B*, 77(6-7) :577–584. [129](#), [131](#)
- [Lang et al., 1965] Lang, H. D., Bouwhuis, G., and Ferguson, E. (1965). Saturation-induced anisotropy in a gaseous medium in zero magnetic field. *Physics Letters*, 19(6) :482 – 484. [98](#)
- [Law et al., 1980] Law, K. Y., Vincett, P. S., Loutfy, R. O., Alexandru, L., Hopper, M. A., Sharp, J. H., and Johnson, G. E. (1980). Ablative optical recording using organic dye in polymer films. *Applied Physics Letters*, 36(11) :884–885. [7](#)
- [Le Floch, 2004] Le Floch, V. (2004). *Caractérisation de l’organisation moléculaire par microscopie non-linéaire cohérente et incohérente*. PhD thesis, Ecole normale supérieure de Cachan. [128](#)
- [Lenstra, 1980] Lenstra, D. (1980). On the theory of polarization effects in gas lasers. *Physics Reports*, 59(3) :299 – 373. [98](#)
- [Lin and Gambling, 1991] Lin, J. T. and Gambling, W. A. (1991). Polarization effects in fiber lasers : phenomena, theory, and applications. *Proc. SPIE*, 1373 :42–53. [99](#)
- [Lin and Yao, 1989] Lin, J. T. and Yao, M. Y. (1989). Polarization control of diode-pumped Nd :YAG by external fields at various pumping wavelengths. *Proc. SPIE*, 1040 :103–108. [99](#)
- [López Arbeloa et al., 2005] López Arbeloa, F., Bañuelos, J., Martínez, V., Arbeloa, T., and López Arbeloa, I. (2005). Structural, photophysical and lasing properties of pyromethene dyes. *International Reviews in Physical Chemistry*, 24(2) :339–374. [154](#)

- [López Arbeloa et al., 2004] López Arbeloa, F., Bañuelos Prieto, J., Martínez Martínez, V., Arbeloa López, T., and López Arbeloa, I. (2004). Intramolecular charge transfer in pyrromethene laser dyes : Photophysical behaviour of PM650. *ChemPhysChem*, 5(11) :1762–1771. [20](#), [154](#), [158](#)
- [Lu et al., 2008] Lu, M., Choi, S. S., Irfan, U., and Cunningham, B. T. (2008). Plastic distributed feedback laser biosensor. *Applied Physics Letters*, 93(11) :-. [7](#)
- [Mackey and Sisk, 2001] Mackey, M. S. and Sisk, W. N. (2001). Photostability of pyrromethene 567 laser dye solutions via photoluminescence measurements. *Dyes and Pigments*, 51(2-3) :79–85. [154](#)
- [Maiman, 1960] Maiman, T. H. (1960). Stimulated Optical Radiation in Ruby. *Nature*, 187 :493–494. [1](#)
- [Meyer and Mialocq, 1987] Meyer, M. and Mialocq, J. (1987). Ground state and singlet excited state of laser dye DCM : Dipole moments and solvent induced spectral shifts. *Optics Communications*, 64(3) :264 – 268. [156](#)
- [Mhibik et al., 2013] Mhibik, O., Leang, T., Siove, A., Forget, S., and Chénais, S. (2013). Broadly tunable (440-670nm) solid-state organic laser with disposable capsules. *Applied Physics Letters*, 102(4). [49](#), [60](#)
- [Min et al., 2009] Min, W., Lu, S., Chong, S., Roy, R., Holtom, G. R., and Xie, X. S. (2009). Imaging chromophores with undetectable fluorescence by stimulated emission microscopy. *Nature*, 461 :1105–1109. [3](#)
- [Mourou et al., 1971] Mourou, G., Busca, G., and Denariez-Roberge, M. (1971). Influence of the intensity of the exciting radiation on decay time and polarization of the fluorescence of some dyes in solution. *Optics Communications*, 4(1) :40 – 43. [121](#)
- [Nisar et al., 2013] Nisar, S., Li, L., and Sheikh, M. (2013). Laser glass cutting techniques - A review. *Journal of Laser Applications*, 25(4). [2](#)
- [Niziev and Nesterov, 1999] Niziev, V. G. and Nesterov, A. V. (1999). Influence of beam polarization on laser cutting efficiency. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 32(13) :1455. [95](#)
- [Nuelos Prieto et al., 2006] Nuelos Prieto, J. B., Arbeloa, T., Liras, M., Martínez, V. M., and Arbeloa, F. L. (2006). Concerning the color change of pyrromethene 650 dye in electron-donor solvents. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 184(3) :298 – 305. [158](#)

## BIBLIOGRAPHIE

- [Nunes Pereira et al., 1999] Nunes Pereira, E. J., Berberan-Santos, M. N., Fedorov, A., Vincent, M., Gallay, J., and Martinho, J. M. G. (1999). Molecular radiative transport. III. Experimental intensity decays. *The Journal of Chemical Physics*, 110(3) :1600–1610. [152](#)
- [Ostermann and Michalzik, 2013] Ostermann, J. M. and Michalzik, R. (2013). Polarization Control of VCSELs. In Michalzik, R., editor, *VCSELs*, volume 166 of *Springer Series in Optical Sciences*, pages 147–179. Springer Berlin Heidelberg. [100](#)
- [Persano et al., 2009] Persano, L., Camposeo, A., Del Carro, P., Solaro, P., Cingolani, R., Boffi, P., and Pisignano, D. (2009). Rapid prototyping encapsulation for polymer light-emitting lasers. *Applied Physics Letters*, 94(12). [61](#)
- [Peterson and Snavely, 1968] Peterson, O. G. and Snavely, B. B. (1968). Stimulated emission from flashlamp-excited organic dyes in polymethyl methacrylate. *Applied Physics Letters*, 12(7) :238–240. [12](#)
- [Peterson et al., 1970] Peterson, O. G., Tuccio, S. A., and Snavely, B. B. (1970). CW operation of an organic dye solution laser. *Applied Physics Letters*, 17(6) :245–247. [27](#)
- [Pons et al., 2002] Pons, M., Nonell, S., García-Moreno, I., Costela, ., and Sastre, R. (2002). Time-resolved thermal lens study on the heat dissipation effects in solid polymeric matrices used as laser dyes. *Applied Physics B*, 75(6-7) :687–694. [78](#)
- [Popov, 1998] Popov, S. (1998). Dye photodestruction in a solid-state dye laser with a polymeric gain medium. *Appl. Opt.*, 37(27) :6449–6455. [77](#), [89](#)
- [Prazeres et al., 2008] Prazeres, T. J. V., Fedorov, A., Barbosa, S. P., Martinho, J. M. G., and Berberan-Santos, M. N. (2008). Accurate Determination of the Limiting Anisotropy of Rhodamine 101. Implications for Its Use as a Fluorescence Polarization Standard. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(23) :5034–5039. PMID : 18476678. [127](#), [128](#), [129](#), [153](#)
- [Rabbani-Haghighi, 2011] Rabbani-Haghighi, H. (2011). *Nouveaux matériaux et architectures de dispositifs pour les lasers organiques à l'état solide*. PhD thesis, Laboratoire de Physique des Lasers, Université Paris 13. [35](#), [139](#)
- [Rabbani-Haghighi et al., 2010] Rabbani-Haghighi, H., Forget, S., Chénais, S., and Siove, A. (2010). Highly efficient, diffraction-limited laser emission from a vertical external-cavity surface-emitting organic laser. *Opt. Lett.*, 35(12) :1968–1970. [8](#), [33](#), [37](#), [38](#), [39](#)

- [Rabbani-Haghighi et al., 2011] Rabbani-Haghighi, H., Forget, S., Siove, A., and Chénais, S. (2011). Analytical study of vertical external-cavity surface-emitting organic lasers. *The European Physical Journal - Applied Physics*, 56. [9](#), [37](#), [39](#), [40](#), [41](#)
- [Rahn et al., 1997] Rahn, M. D., King, T. A., Gorman, A. A., and Hamblett, I. (1997). Photostability enhancement of Pyrromethene 567 and Perylene Orange in oxygen-free liquid and solid dye lasers. *Appl. Opt.*, 36(24) :5862–5871. [26](#), [27](#)
- [Richardson et al., 2009] Richardson, S., Barcena, H. S., Turnbull, G. A., Burn, P. L., and Samuel, I. D. W. (2009). Chemosensing of 1,4-dinitrobenzene using bisfluorene dendrimer distributed feedback lasers. *Applied Physics Letters*, 95(6) :-. [27](#)
- [Richardson et al., 2007] Richardson, S., Gaudin, O. P. M., Turnbull, G. A., and Samuel, I. D. W. (2007). Improved operational lifetime of semiconducting polymer lasers by encapsulation. *Applied Physics Letters*, 91(26). [7](#), [27](#), [61](#)
- [Riedl et al., 2006] Riedl, T., Rabe, T., Johannes, H.-H., Kowalsky, W., Wang, J., Weimann, T., Hinze, P., Nehls, B., Farrell, T., and Scherf, U. (2006). Tunable organic thin-film laser pumped by an inorganic violet diode laser. *Applied Physics Letters*, 88(24) :- [13](#)
- [Rodriguez et al., 1995] Rodriguez, M., Costela, A., Garcia-Moreno, I., Florido, F., Figuera, J. M., and Sastre, R. (1995). A simple rotating system to avoid early degradation of solid-state dye lasers. *Measurement Science and Technology*, 6(7) :971. [60](#)
- [Rose et al., 2005] Rose, A., Zhu, Z., Madigan, C. F., wager, T. M., and Bulovic, V. (2005). Sensitivity gains in chemosensing by lasing action in organic polymers. *Nature*, 434(7035) :876–879. [6](#), [27](#)
- [Schablitsky et al., 1996] Schablitsky, S. J., Zhuang, L., Shi, R. C., and Chou, S. Y. (1996). Controlling polarization of vertical cavity surface emitting lasers using amorphous silicon subwavelength transmission gratings. *Applied Physics Letters*, 69(1) :7–9. [99](#)
- [Schäfer, 1973] Schäfer, F. E. (1973). *Dye lasers*. Springer. [16](#)
- [Schäfer et al., 1966] Schäfer, F. P., Schmidt, W., and Volze, J. (1966). Organic dye solution laser. *Applied Physics Letters*, 9(8) :306–309. [11](#)
- [Schülzgen et al., 1998] Schülzgen, A., Spiegelberg, C., Morrell, M. M., Mendes, S. B., Kippelen, B., Peyghambarian, N., Nabor, M. F., Mash, E. A., and Allemand, P. M.



## BIBLIOGRAPHIE

- (1998). Near diffraction-limited laser emission from a polymer in a high finesse planar cavity. *Applied Physics Letters*, 72(3) :269–271. [33](#)
- [Schneider et al., 2003] Schneider, D., Hartmann, S., Benstem, T., Dobbertin, T., Heithecker, D., Metzdorf, D., Becker, E., Riedl, T., Johannes, H.-H., Kowalsky, W., Weimann, T., Wang, J., and Hinze, P. (2003). Wavelength-tunable organic solid-state distributed-feedback laser. *Applied Physics B*, 77(4) :399–402. [31](#)
- [Schneider et al., 2005] Schneider, D., Rabe, T., Riedl, T., Dobbertin, T., Kröger, M., Becker, E., Johannes, H.-H., Kowalsky, W., Weimann, T., Wang, J., Hinze, P., Gerhard, A., Stössel, P., and Vestweber, H. (2005). An Ultraviolet Organic Thin-Film Solid-State Laser for Biomarker Applications. *Advanced Materials*, 17(1) :31–34. [7](#)
- [Singh et al., 2003] Singh, S., Kanetkar, V., Sridhar, G., Muthuswamy, V., and Raja, K. (2003). Solid-state polymeric dye lasers. *Journal of Luminescence*, 101(4) :285 – 291. [159](#)
- [Soffer and McFarland, 1967] Soffer, B. H. and McFarland, B. B. (1967). Continuously tunable, narrow-band organic dye lasers. *Applied Physics Letters*, 10(10) :266–267. [12](#)
- [Sorokin and Lankard, 1966] Sorokin, P. and Lankard, J. (1966). Stimulated emission observed from an organic dye, chloro-aluminium phthalocyanine. *IBM Journal of Research and Development*, 10 :162–163. [11](#)
- [Statz et al., 1962] Statz, H., Paananen, R., and Koster, G. F. (1962). Zeeman Effect in Gaseous Helium Neon Optical Maser. *Journal of Applied Physics*, 33(7) :2319–2321. [98](#)
- [Susdorf et al., 2007] Susdorf, T., del Agua, D., Tyagi, A., Penzkofer, A., García, O., Sastre, R., Costela, A., and García-Moreno, I. (2007). Photophysical characterization of pyrromethene 597 laser dye in silicon-containing organic matrices. *Applied Physics B*, 86(3) :537–545. [154](#), [158](#)
- [Tagaya et al., 1997] Tagaya, A., Kobayashi, T., Nakatsuka, S., Nihei, E., Sasaki, K., and Koike, Y. (1997). High Gain and High Power Organic Dye-Doped Polymer Optical Fiber Amplifiers : Absorption and Emission Cross Sections and Gain Characteristics. *Japanese Journal of Applied Physics*, 36(5R) :2705. [156](#), [158](#)
- [Talhavini and Atvars, 1998] Talhavini, M. and Atvars, T. (1998). Dye-polymer interactions controlling the kinetics of fluorescein photobleaching reactions in poly(vinyl alcohol). *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 114(1) :65 – 73. [77](#), [91](#)



- [Tessler et al., 1996] Tessler, N., Denton, G. J., and Friend, R. H. (1996). Lasing from conjugated-polymer microcavities. *Nature*, 382 :695–697. [13](#)
- [Tschanz and Binker, 1976] Tschanz, H. P. and Binker, T. (1976). The precise measurement of the fluorescence polarisation anisotropy by single-photon counting. *Journal of Physics E : Scientific Instruments*, 9(12) :1131. [118](#)
- [Turnbull et al., 2003] Turnbull, G. A., Andrew, P., Barnes, W. L., and Samuel, I. D. W. (2003). Operating characteristics of a semiconducting polymer laser pumped by a microchip laser. *Applied Physics Letters*, 82(3) :313–315. [13](#)
- [Tyagi et al., 2007] Tyagi, A., del Agua, D., Penzkofer, A., García, O., Sastre, R., Costela, A., and García-Moreno, I. (2007). Photophysical characterization of pyrromethene 597 laser dye in cross-linked silicon-containing organic copolymers. *Chemical Physics*, 342(1-3) :201–214. [158](#), [159](#)
- [Valeur, 2001] Valeur, B. (2001). *Molecular Fluorescence : Principles and Applications*. Willey - VCH. [107](#), [127](#), [129](#), [169](#)
- [Valeur, 2004] Valeur, B. (2004). *Invitation à la fluorescence moléculaire*. De Boeck. [100](#), [102](#), [105](#), [110](#), [122](#), [169](#)
- [Vannahme et al., 2010] Vannahme, C., Klinkhammer, S., Christiansen, M. B., Kolew, A., Kristensen, A., Lemmer, U., and Mappes, T. (2010). All-polymer organic semiconductor laser chips : Parallel fabrication and encapsulation. *Opt. Express*, 18(24) :24881–24887. [61](#)
- [Vardeny, 2002] Vardeny, Z. V. (2002). Telecommunications : A boost for fibre optics. *Nature*, 416 :498–491. [6](#), [7](#)
- [Weber, 1954] Weber, G. (1954). Dependence of the polarization of the fluorescence on the concentration. *Trans. Faraday Soc.*, 50 :552–555. [111](#)
- [Weber, 1966] Weber, G. (1966). Polarization of the fluorescence of solutions. In Hercules, D. M., editor, *Fluorescence and phosphorescence analysis*, pages 217 – 240. Interscience Publishers. [106](#), [115](#), [175](#), [176](#)
- [Weber et al., 2011] Weber, R., Michalowski, A., Abdou-Ahmed, M., Onuseit, V., Rominer, V., Kraus, M., and Graf, T. (2011). Effects of Radial and Tangential Polarization in Laser Material Processing. *Physics Procedia*, 12, Part A(0) :21 – 30. Lasers in Manufacturing 2011 - Proceedings of the Sixth International WLT Conference on Lasers in Manufacturing. [95](#)

## BIBLIOGRAPHIE

- [Wenger et al., 2010] Wenger, B., Tétreault, N., Welland, M. E., and Friend, R. H. (2010). Mechanically tunable conjugated polymer distributed feedback lasers. *Applied Physics Letters*, 97(19). [31](#)
- [Woggon et al., 2010] Woggon, T., Klinkhammer, S., and Lemmer, U. (2010). Compact spectroscopy system based on tunable organic semiconductor lasers. *Applied Physics B*, 99(1-2) :47–51. [4](#), [5](#)
- [Yamashita and Kashiwagi, 1976] Yamashita, M. and Kashiwagi, H. (1976). Photodegradation mechanisms in laser dyes : A laser irradiated ESR study. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 12(2) :90–95. [58](#)
- [Yang et al., 2008] Yang, Y., Turnbull, G. A., and Samuel, I. D. W. (2008). Hybrid optoelectronics : A polymer laser pumped by a nitride light-emitting diode. *Applied Physics Letters*, 92(16). [14](#)
- [Yang et al., 2004] Yang, Y., Wang, M., Qian, G., Wang, Z., and Fan, X. (2004). Laser properties and photostabilities of laser dyes doped in ORMOSILs. *Optical Materials*, 24(4) :621 – 628. [12](#)
- [Yokoyama et al., 2002] Yokoyama, S., Otomo, A., and Mashiko, S. (2002). Laser emission from high-gain media of dye-doped dendrimer. *Applied Physics Letters*, 80(1) :7–9. [156](#)
- [Yoshioka et al., 2012] Yoshioka, H., Yang, Y., Watanabe, H., and Oki, Y. (2012). Fundamental characteristics of degradation-recoverable solid-state DFB polymer laser. *Opt. Express*, 20(4) :4690–4696. [60](#)
- [Zavelani-Rossi et al., 2003] Zavelani-Rossi, M., Lanzani, G., Anni, M., Gigli, G., Cingolani, R., Barbarella, G., and Favaretto, L. (2003). Organic laser based on thiophene derivatives. *Synthetic Metals*, 139(3) :901 – 903. Proceedings of the Fifth International Topical Conference on Optical Probes of Conjugated Polymers and Organic and Inorganic Nanostructures. [33](#)
- [Zhao et al., 2014] Zhao, Z., Mhibik, O., Leang, T., Forget, S., and Chénais, S. (2014). Thermal effects in thin-film organic solid-state lasers. *Optics Express (accepté pour publication)*, xxx(xx) :xxx. [78](#)